

Untersuchungen zum Verständnis  
ausgewählter Koordinationspolymere

Christian Robl

Diss. München  
1904





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41554007\\_0028](https://archive.org/details/IA41554007_0028)



Untersuchungen zum Verständnis ausgewählter Koordinationspolymere

Inaugural - Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der  
Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der  
Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Christian Robl  
aus  
München

München

1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiß  
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Hanns-Peter Boehm  
Tag der mündlichen Prüfung: 28.2.1984

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Aug. 1981 bis Nov. 1983.

Meinem sehr verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Armin Weiß, in dem ich einen hervorragenden Lehrer gefunden habe, bin ich für die reizvolle Themenstellung und die vielen wertvollen Anregungen zu tiefem Dank verpflichtet.

Herzlichen Dank sage ich Herrn H. Denpler für seine unermüdliche Arbeit mit dem Siemens-Diffraktometer.

Ein besonderes Dankeschön gebührt dem Institut für Kristallographie der Universität München, Lehrstuhl Prof. Dr. H. Jagodzinski, namentlich Herrn Dr. W. Steuerer, durch dessen freundliche Kooperation die Messungen mit dem Nonius-Diffraktometer ermöglicht wurden.

Ferner richte ich ein Wort des Dankes an Frl. H. Boehme für die Hilfe bei den Elementaranalysen, an Frl. M. Heinrich für die Darstellung der Quadratsäure, an Herrn M. Hiereth für die DTA-Arbeiten, sowie an alle, die im Rahmen eines Praktikums zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.







| <u>Inhaltsverzeichnis</u>                                                                   | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| A. Inhaltsübersicht                                                                         | 1     |
| B. Einführung und Problemstellung                                                           | 8     |
| C. Quadratate mit den Münzmetallen Cu und Ag                                                | 12    |
| C.1. Das $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                 | 12    |
| C.1.1. Darstellung der Verbindung                                                           | 12    |
| C.1.2. Eigenschaften und Analyse der Verbindung                                             | 13    |
| C.1.3. Thermischer Abbau                                                                    | 16    |
| C.1.4. Differentialthermoanalyse (DTA)                                                      | 16    |
| C.1.5. Röntgenographische Charakterisierung                                                 | 19    |
| C.1.6. Strukturbestimmung                                                                   | 20    |
| C.1.7. Strukturbeschreibung und Diskussion                                                  | 23    |
| a) Die Koordination des Kupfers                                                             | 23    |
| b) Das Quadratatanion                                                                       | 30    |
| C.2. Das $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$                                                  | 32    |
| C.2.1. Darstellung der Verbindung                                                           | 32    |
| C.2.2. Elementaranalyse und thermischer Abbau                                               | 34    |
| C.2.3. DTA                                                                                  | 36    |
| C.2.4. Röntgenographische Charakterisierung                                                 | 38    |
| C.2.5. Strukturbestimmung                                                                   | 38    |
| C.2.6. Strukturbeschreibung und Diskussion                                                  | 43    |
| a) Die Koordination der Ag-Atome                                                            | 43    |
| b) Die Quadratatanionen                                                                     | 53    |
| c) Betrachtungen zur Ladungsverteilung im<br>Quadratatanion                                 | 58    |
| D. Fehlgeordnete Verbindungen mit Zn und Cd                                                 | 59    |
| D.1. Allgemeines                                                                            | 59    |
| D.2. Darstellung                                                                            | 59    |
| D.3. Analytische Ergebnisse                                                                 | 61    |
| D.4. Thermischer Abbau und Differentialthermoanalyse                                        | 62    |
| D.5. Röntgenographische Charakterisierung                                                   | 67    |
| D.6. Strukturbestimmung                                                                     | 67    |
| D.7. Strukturbeschreibung und Diskussion                                                    | 75    |
| a) Überblick                                                                                | 75    |
| b) Fehlordnungerscheinungen                                                                 | 79    |
| c) Die Koordination der Kationen                                                            | 81    |
| d) Die Quadratatanionen                                                                     | 82    |
| e) Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen                                                     | 82    |
| f) Diskussion der analytischen Ergebnisse unter<br>dem Gesichtspunkt der Nichtstöchiometrie | 91    |

|                                                                                                                                                                                          | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| D.8. Mischkristalle von " $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "<br>mit " $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ " | 94    |
| a) Allgemeines                                                                                                                                                                           | 94    |
| b) Darstellung der Mischkristalle                                                                                                                                                        | 94    |
| c) Beschreibung der Kristalle                                                                                                                                                            | 95    |
| d) Weißenbergaufnahmen fehlgeordneter<br>Schichtlinien                                                                                                                                   | 95    |
| D.9. Weißenbergaufnahmen bei verschiedenen Temperaturen                                                                                                                                  | 97    |
| D.10. Die cadmiumreiche Verbindung                                                                                                                                                       | 104   |
| a) Unterscheidende Merkmale                                                                                                                                                              | 104   |
| b) Thermischer Abbau                                                                                                                                                                     | 106   |
| c) Strukturbestimmung                                                                                                                                                                    | 107   |
| d) Strukturbeschreibung und Diskussion                                                                                                                                                   | 110   |
| E. Erdalkaliquadratate                                                                                                                                                                   | 116   |
| E.1. Allgemeines                                                                                                                                                                         | 116   |
| E.2. Das $\text{MgC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                                                                                                              | 117   |
| E.2.1. Darstellung                                                                                                                                                                       | 117   |
| E.2.2. Analyse                                                                                                                                                                           | 117   |
| E.2.3. IR-Spektrum                                                                                                                                                                       | 117   |
| E.2.4. Debye-Scherrer-Aufnahme                                                                                                                                                           | 118   |
| E.2.5. Thermisches Verhalten des $\text{MgC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                                                                                      | 119   |
| E.3. Das $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$                                                                                                                            | 120   |
| E.3.1. Darstellung                                                                                                                                                                       | 120   |
| E.3.2. Infrarotspektrum                                                                                                                                                                  | 120   |
| E.3.3. Analyse und Pulverdiagramm                                                                                                                                                        | 121   |
| E.3.4. Thermischer Abbau und DTA                                                                                                                                                         | 123   |
| E.3.5. Umsetzung des teilentwässerten Produktes mit<br>anderen Substanzen                                                                                                                | 127   |
| E.3.6. Strukturbestimmung                                                                                                                                                                | 128   |
| E.3.7. Strukturbeschreibung und Diskussion                                                                                                                                               | 133   |
| a) Die Koordination des Calciums                                                                                                                                                         | 133   |
| b) Das Quadratisation                                                                                                                                                                    | 139   |
| E.4. Das $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                                                                                                                              | 141   |
| E.4.1. Darstellung                                                                                                                                                                       | 141   |
| E.4.2. Analytische Ergebnisse                                                                                                                                                            | 141   |
| E.4.3. Thermischer Abbau und DTA                                                                                                                                                         | 142   |
| E.4.4. IR-Spektren                                                                                                                                                                       | 147   |
| E.4.5. Strukturbestimmung                                                                                                                                                                | 148   |

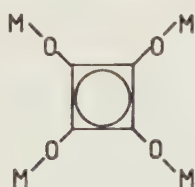
|                                                                                                     | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| E.4.6. Strukturbeschreibung und Diskussion                                                          | 151   |
| a) Die Koordination des Sr                                                                          | 151   |
| b) Das Quadratatanion                                                                               | 156   |
| c) Polymere Schichten und Wasserstoffbrücken                                                        | 157   |
| E.5. Das $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                                         | 164   |
| E.5.1. Darstellung                                                                                  | 164   |
| E.5.2. Analyse der Verbindung                                                                       | 164   |
| E.5.3. Thermischer Abbau und DTA                                                                    | 165   |
| E.5.4. Debye-Scherrer-Aufnahme des DTA-Rückstandes                                                  | 168   |
| E.5.5. Das IR-Spektrum                                                                              | 169   |
| E.5.6. Strukturbestimmung                                                                           | 170   |
| E.5.7. Strukturbeschreibung und Diskussion                                                          | 174   |
| a) Allgemeines                                                                                      | 174   |
| b) Die Koordination der Ba-Ionen                                                                    | 175   |
| c) Die Quadratatanionen                                                                             | 179   |
| d) Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen                                                             | 182   |
| F. Das $\text{Y}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$                               | 190   |
| F.1. Allg. Bemerkungen zu dreiwertigen Quadratanen                                                  | 190   |
| F.2. Darstellung der Verbindung                                                                     | 191   |
| F.3. Elementaranalyse und IR                                                                        | 192   |
| F.4. Thermischer Abbau und DTA                                                                      | 193   |
| F.5. Strukturbestimmung                                                                             | 197   |
| F.6. Strukturbeschreibung und Diskussion                                                            | 201   |
| a) Die Yttriumatome                                                                                 | 201   |
| b) Die Quadratatanionen                                                                             | 201   |
| G. Zusammenfassende Betrachtung zur Geometrie des<br>Quadratadnanions in verschiedenen Verbindungen | 215   |
| H. Anhang                                                                                           | 223   |
| H.1. Wichtige Aspekte zur Beurteilung von<br>Röntgenstrukturanalysen                                | 223   |
| H.2. Tabellen der beobachteten und berechneten<br>Strukturfaktoren                                  | 225   |
| I. Literatur                                                                                        | 332   |



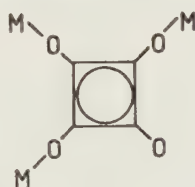
# A. Inhaltsübersicht

Das Ziel dieser Arbeit war es, anorganische Quadratsäurederivate darzustellen und zu charakterisieren, um dabei die Kenntnis der Strukturchemie von Quadratatverbindungen zu erweitern. Das Dianion der Quadratsäure ist in der Lage, z.T. sehr kompliziert gebaute Polymerstrukturen in bemerkenswerter Vielfalt aufzubauen.

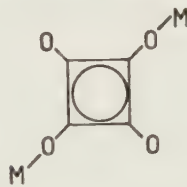
Das Quadratatatanion besitzt vier gleichwertige Sauerstoffatome. Es kann deshalb unterschiedliche Strukturen bilden, welche sich durch die nachfolgenden Schemen (I-V) beschreiben lassen.



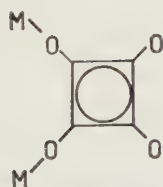
I



II



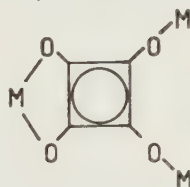
IIIa



IIIb



IV



V

Falls nicht sämtliche Sauerstoffatome des Quadrattations an Metallatome koordiniert sind wie in den Beispielen II, IIIa und IIIb, sollte dies erhebliche Auswirkungen auf die Mesomeriestabilisierung des Quadrattats zur Folge haben.

Besonders interessant erschien es, in diesen Fällen die strukturellen Konsequenzen zu untersuchen.

Zur Ermittlung der Strukturen wurde ausschließlich die Röntgenbeugung verwendet. Die dazu benötigten Einkristalle konnten aus wssrg. Lsg. oder durch Kristallisation im Kieselgel gezüchtet werden.

Durch den Einsatz möglichst vieler verschiedener Kationen wurde versucht, einen größeren Überblick sowohl über die Gemeinsamkeiten als auch über die unterscheidenden Merkmale dieser Komplexverbindungen zu gewinnen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang der Nachweis, daß die gelbe Verbindung  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$  dem Typ I entspricht.

Im  $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  liegt der Fall IIIa vor, wie auch im  $\text{MgC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , das aufgrund der Debye-Scherrer-Aufnahme mit dem von Riegler bearbeiteten  $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  <sup>3)</sup> isotyp ist.

Die fehlgeordneten Verbindungen des Zn und Cd enthalten Quadratatanionen, die entsprechend IIIb koordinieren.

Die Verbindungen  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  weisen Quadrat-Metallkoordinationen des Falles II auf.

Dieser wird auch durch zwei Quadratanionen des  $\text{Y}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  verwirklicht, während das dritte nach IIIb koordiniert.

Die Chelatbindung V kann man im  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  erkennen. Diese kann jedoch nicht sehr stark sein, weil die Ca-O-Bindungslängen hier größer sind als die Ca-O-Abstände zu nicht dem Chelat angehörenden Sauerstoffatomen des Quadratatanions.

Die in der älteren Literatur vorgeschlagene Möglichkeit IV <sup>2)</sup> wurde nicht beobachtet.

Im einzelnen konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

1.) Die bereits von West <sup>2)</sup> erwähnte Verbindung  $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert aus wssrg. Lsg. monoklin in dünnen, grünen Plättchen, die alle nach (100) verzwillingt sind.

Raumgruppe  $P 2_1/c$   $a = 781.8(2) \text{ pm}$   
 $b = 1181.6(7) \text{ pm}$   $\beta = 100.30(2)^\circ$   
 $c = 629.5(1) \text{ pm}$   $V = 572.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Die Struktur wurde bis zu einem  $R_g$ -Wert von 4.28% verfeinert. Im Gegensatz zu der West'schen Vermutung fungiert das Quadratatanion hier nicht als Chelatligand, sondern bildet mit den Cu-Atomen Ketten entlang  $\vec{a}$ , in denen das Cu in kurzen Bindungsabständen von trans-ständigen O-Atomen des Quadratanions koordiniert ist. Die Koordination um die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen kann erwartungsgemäß entweder als stark Jahn-Teller verzerrtes Oktaeder (KZ 6) oder als quadratisch planar aufgefaßt werden.

Das Kristallwasser wird beim Erhitzen ab ca.  $140^\circ\text{C}$  abgegeben, unmittelbar darauf erfolgt die Zersetzung zu  $\text{CuO}$ .

2.) Bei der Kristallisation im Kieselgel wurden zwei Verbindungen des Formeltyps  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$  erhalten, die sich im Aussehen und ihren Pulverdiagrammen unterscheiden.

Die gelben Kristalle kristallisieren monoklin und bilden einen komplizierten dreidimensionalen Polymerverband, in dem alle Sauerstoffatome der Quadratanionen mit Ag in Verbindung stehen.

Raumgruppe Cc     $a=1982.4(2) \text{ pm}$   
                               $b=704.17(3) \text{ pm}$      $\beta=102.116(9)^\circ$   
                               $c=751.1(1) \text{ pm}$      $V=1025.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$      $R_g=6.18\%$

Die farblose Verbindung  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$  erhält man in reiner Form, wenn die wssrg. Lsg. der gelben Kristalle  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$  langsam eingedunstet wird. Das thermische Verhalten der beiden Formen ist sehr ähnlich. Beide zersetzen sich ab ca.  $160-170^\circ\text{C}$  unter Bildung von metallischem Silber.

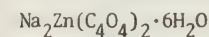
3.) Mit den Metallen Zn und Cd bilden sich aus wssrg. Lsg. orthorhombische, fehlgeordnete Verbindungen der annähernden Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Die Zn- und Cd-Verbindungen können Mischkristalle mit unterschiedlichem Zn:Cd-Verhältnis bilden. Die dabei auftretenden Fehlordnungerscheinungen hängen stark von der Zusammensetzung und den Kristallisationsbedingungen ab.

Ein cadmiumreicheres Quadratrat des Typs  $\text{Na}_{2x}\text{Cd}_{2-x}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6.66\text{H}_2\text{O}$  bildet sich im Kieselgel und weist gewisse strukturelle Ähnlichkeiten mit den erstgenannten Substanzen auf.

Für die Fehlordnung charakteristisch ist das Auftreten von Girlanden auf den Weißenbergaufnahmen, die in Richtung  $c^*$  erheblich ausgeschwänzte Reflexe zeigen, welche bisweilen in kontinuierlich geschwärmte Linien übergehen. Bei der cadmiumreichen Verbindung  $\text{Na}_{2x}\text{Cd}_{2-x}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6.66\text{H}_2\text{O}$  ist diese Fehlordnung besonders ausgeprägt.

Von den drei genannten Verbindungen wurde jeweils eine gemittelte Struktur berechnet.



Pmc2<sub>1</sub>

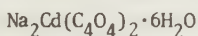
$a=775.0(4) \text{ pm}$

$b=349.33(2) \text{ pm}$

$c=2576.5(3) \text{ pm}$

$V=697.53 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$R_g=7.57\%$



Pmc2<sub>1</sub>

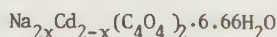
$a=789.01(8) \text{ pm}$

$b=356.66(3) \text{ pm}$

$c=2586.9(6) \text{ pm}$

$V=727.97 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$R_g=4.99\%$



Pmn2<sub>1</sub>

$a=786.1(2) \text{ pm}$

$b=355.24(5) \text{ pm}$

$c=2783.4(5) \text{ pm}$

$V=777.27 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$R_g=4.57\%$

Die Strukturen sind durch Doppelbänder aus Ketten gekennzeichnet, die in Richtung  $[100]$  verlaufen und aus Zn- bzw. Cd-Atomen gebildet werden, welche über cis-ständige Quadratat-O-Atome gebunden sind.

4.) Die Verbindung  $\text{MgC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , die durch Kristallisation im Kieselgel erhalten wurde, ist lt. Pulveraufnahme mit dem von Riegler bearbeiteten  $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  isotyp.

| $\text{MgC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup> |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| a = 900.8(15) pm                                   | a = 901.2(2) pm                                                  |
| b = 1339.4(23) pm $\beta = 99.53^\circ$            | b = 1333.6(3) pm $\beta = 99.33(2)^\circ$                        |
| c = 674.2(12) pm                                   | c = 674.6(2) pm                                                  |
| V = $802.21 \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>            | V = $800.1 \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>                           |

Die Entwässerung der Mg-Verbindung führt zur Dihydratstufe, deren Pulverdiagramm kubisch primitiv mit a = 816(2) pm indiziert werden kann.

5.) Die tetragonale Calciumverbindung der Zusammensetzung  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  kann sowohl im Kieselgel als auch aus wssrg. Lsg. in Form länglicher, vierkantiger Säulen hergestellt werden.

|                         |                                         |                 |                |
|-------------------------|-----------------------------------------|-----------------|----------------|
| Raumgruppe $I\bar{4}2d$ | a = 1361.5(2) pm                        | c = 767.5(1) pm | $R_f = 4.49\%$ |
|                         | V = $1422.7 \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup> |                 |                |

Sie bildet eine dreidimensionale Gerüststruktur mit kanalartigen Hohlräumen. Betrachtet man nur die kürzeren Ca-O-Abstände, so kann man Doppelketten erkennen, in denen die benachbarten Einheiten über cis-ständige O-Atome der Quadratat anionen verbunden sind. Die Verknüpfung zum dreidimensionalen Verband erfolgt über chelatartig koordinierte Ca-Atome. Der Chelatcharakter kann aber nicht sehr stark ausgeprägt sein, da diese Ca-O-Abstände länger sind als die erstgenannten.

Einen Hinweis auf die kanalartigen Hohlräume erbringt auch das Entwässerungsverhalten.  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle können bis zur Monohydratstufe abgegeben und wieder aufgenommen werden, ohne daß dabei die Einkristallnatur verändert wird. An Stelle von Wassermolekülen können auch andere kleine Moleküle von dem teilentwässerten Produkt aufgenommen werden. Diese Verbindung besitzt also ausgeprägte zeolithartige Eigenschaften.

6.) Die Sr-Verbindung  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit  $a=660.7(1) \text{ pm}$   $\alpha=72.19(2)^\circ$   
 $b=773.4(1) \text{ pm}$   $\beta=84.93(2)^\circ$   
 $c=791.6(3) \text{ pm}$   $\gamma=83.74(1)^\circ$   
 $V=382.2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$   $R_g=4.61\%$

Die Struktur ist durch zweidimensionale Schichtverbände charakterisiert, in denen jeweils nur drei Sauerstoffatome eines Quadratanions direkt an Sr gebunden sind. Wenn man auch längere Sr-O-Abstände miteinbezieht, kann eine stark unsymmetrische chelatartige Gruppierung erkannt werden.

An der Wechselwirkung zwischen benachbarten Schichten sind offenbar auch H-Brücken beteiligt.

Die Entwässerung bei ca.  $70^\circ\text{C}$  führt zum Monohydrat. Bei der Wasserabgabe bleibt der Einkristallcharakter weitgehend erhalten. Eine Rehydratisierung des Monohydrats zum Trihydrat war möglich. Bei der vollständigen Entwässerung geht der Einkristallcharakter völlig verloren. Bei der Benetzung mit flüssigem Wasser bildet sich das Trihydrat nicht zurück.

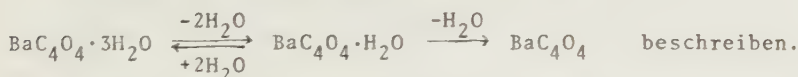
7.) Mit Ba konnte ein triklinen Quadratat der Formel  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dargestellt werden.

Die Struktur wurde an einem im Kieselgel gewachsenen Kristall ermittelt ( $R_g=2.81\%$ ).

Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$   $a=660.38(9) \text{ pm}$   $\alpha=61.281(8)^\circ$   
 $b=859.83(8) \text{ pm}$   $\beta=63.827(9)^\circ$   
 $c=878.26(9) \text{ pm}$   $\gamma=70.79(1)^\circ$   
 $V=387.79 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Es liegt eine komplizierte, dreidimensionale Polymerstruktur vor. Ba betätigt die Koordinationszahl 8+1 gegenüber Sauerstoff. Von jedem Quadratanion sind jeweils nur drei Sauerstoffatome an der Gerüstbildung beteiligt. Trotz der Formelgleichheit unterscheiden sich also Sr- und Ba-Verbindung grundlegend.

Die Entwässerung läßt sich durch das Schema



Der Einkristallcharakter geht bereits beim Übergang in das Monohydrat verloren.

8.) Mit Y kristallisierte aus wssrg. Lsg. das monokline

$Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$ . Raumgruppe Pc  $a=1198.0(2)$  pm

$b=816.8(1)$  pm  $\beta=95.81(3)^\circ$

$c=1004.6(1)$  pm

$V=977.98 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>  $R_g=9.30\%$

Die Struktur ist durch Schichtblöcke gekennzeichnet, die entfernt Ähnlichkeit mit den Schichten des  $SrC_4O_4 \cdot 3H_2O$  aufweisen.

Y betätigt hier wie das Sr die Koordinationszahl acht.

Strukturell sind drei verschiedene Quadratatanionen zu unterscheiden. Zwei davon sind durch je drei Sauerstoffatome an  $Y^{3+}$ -Ionen gebunden. Das dritte ist nur zweibindig und verknüpft mit zwei cis-ständigen O-Atomen zwei Y-Ionen.

Zwischen benachbarten Schichten sind auch in diesem Fall offensichtlich Wasserstoffbrückenbindungen wirksam.

Es wurde eine Monohydratstufe gefunden, die wie das völlig entwässerte Material zur Ausgangsverbindung rehydratisiert werden kann. Bei der Monohydratstufe und beim vollständig entwässerten Kristall blieb der Einkristallcharakter jeweils erhalten. Reflexe bei hohen  $\theta$ -Werten wurden nicht mehr beobachtet. Beim Wiederbefeuchten entstehen polykristalline Pseudomorphosen; die "Drehkristallaufnahme" liefert eine gewöhnliche Pulveraufnahme.

9.) Für die Strukturchemie der untersuchten Quadratale lassen sich folgende allg. Gesichtspunkte herausstellen:

a) Die Form der Quadratale weicht nur sehr wenig von der ebenen Gestalt ab.

b) Die Bindungslängen in den Quadrataleinheiten sind in allen Fällen sehr ähnlich; sie sprechen für eine starke Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems.

c) Im Gegensatz zu den Bindungslängen weisen die Bindungswinkel z.T. stärkere Verzerrungen auf.

d) Das Quadratatanion wirkt überwiegend als mehrfach einzähniger Ligand. Eine chelatartige Koordination kann nur in zwei Fällen erkannt werden, wenn man auch längere Metall-O-Abstände berücksichtigt.

e) Die Quadratale neigen zur Ausbildung von Verbänden, in denen die Anionen parallel zueinander orientiert sind.

- f) Zwischen dem Strukturtyp und der Größe und Ladung der Kationen besteht kein einfacher Zusammenhang.
- g) Das Quadratatanion erstrebt offensichtlich Strukturtypen, in denen eine möglichst gleichmäßige Koordination der Sauerstoffatome durch positiv geladene Bindungspartner möglich ist. Dabei spielen nicht nur Metallkationen, sondern offenbar auch Protonen in Wasserstoffbrückenbindungen eine wichtige Rolle.
- h) In vielen Fällen ist der Bindungsabstand M-O zum Sauerstoffatom in  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen kürzer oder ebenso lang wie der Abstand M-O(Quadratatanion).

## B. Einführung und Problemstellung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung und Charakterisierung anorganischer Quadratsäure.

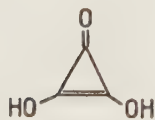
Die Quadratsäure ist eine zweibasige Säure von beachtlicher Stärke ( $pK_{s1}=0.54$ ;  $pK_{s2}=3.48$ )<sup>48)</sup>.

Sie gehört zu einer Verbindungsklasse, für die erst in der jüngeren Vergangenheit der Begriff "Oxokohlenstoffe" eingeführt wurde<sup>49)</sup>. Sie ist in der Lage, durch Dissoziation das Dianion  $C_4O_4^{2-}$  zu bilden, dessen negative Ladungen offenbar durch ausgeprägte Mesomerie stabilisiert werden.

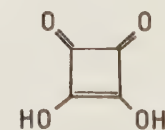
Obwohl der Name "Oxokohlenstoffe" als relativ junge Wortschöpfung gelten muß, waren Vertreter dieser Stoffklasse bereits im vorigen Jahrhundert bekannt.

Gmelin<sup>50)</sup> synthetisierte beispielsweise das  $K_2C_5O_5$  (Kaliumkrokonsäure) und Heller<sup>51)</sup> identifizierte das  $K_2C_6O_6$  (Kaliumrhodizonsäure). Beschränkt man sich auf monocyclische Oxokohlenstoffe, so sind die bislang bekannten Vertreter Dreiecksäure, Quadratsäure, Krokonsäure und Rhodizonsäure.

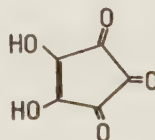
Diese Reihe zweibasier Säuren kann durch das vierbasige Tetrahydroxy-p-benzochinon ergänzt werden, das von Lerch<sup>52)</sup> dargestellt wurde.



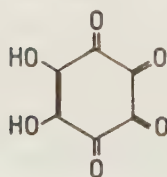
Dreiecksäure



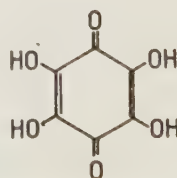
Quadratsäure



Krokonsäure



Rhodizonsäure



Tetrahydroxy-p-benzochinon

Interessant für den anorganischen Chemiker ist die Verwendung des Dianions der Quadratsäure als Komplexbildner.

Von West und Mitarbeitern, die sich zuerst mit Quadratat-  
beschäftigten, wurde die Wirkung als Chelatbildner vorge-  
schlagen. Von Riegler wurde aber gezeigt, daß das Quadratat-  
ion bevorzugt als vierfach bzw. zweifach einzähniger Ligand  
auftritt <sup>2;3</sup>).

Da grundsätzlich vier Koordinationsstellen zur Verfügung stehen,  
kann mit der Ausbildung polymerer Verbände gerechnet werden,  
die sich über eine oder mehrere Dimensionen erstrecken können.  
Aufgrund der relativ starren Gestalt des Anions ist mit einem  
erheblichen räumlichen Orientierungseinfluß des Quadrattats  
zu rechnen.

Für derartige Komplexverbindungen wurde bereits vor zwei Jahr-  
zehnten der Begriff "Koordinationspolymere" <sup>1;2</sup>) eingeführt,  
dennoch fanden diese Verbindungen bisher nicht die Beachtung, die  
sie entsprechend ihren oft sehr bemerkenswerten Eigenschaften  
verdienen.

Ein Grund mag darin liegen, daß diese Substanzen als Polymere  
meist sehr schwer löslich sind und sich daher der Beschreibung  
durch Methoden, die an die Verwendung gasförmiger oder flüssiger  
Phasen gebunden sind, entziehen.

Ferner fallen diese Stoffe bei herkömmlichen Fällungsreaktionen  
überwiegend als sehr feinteilige Niederschläge an, die aufgrund  
ihrer beträchtlichen Oberfläche elemtaranalytische Untersuchungen  
stark verfälschen können, da die im Vergleich mit dem Inneren  
des Kristalles verschiedene Zusammensetzung der Oberfläche und  
die Möglichkeit der Adsorption von Fremdstoffen merklich in Er-  
scheinung treten und eine Reinigung durch Umkristallisieren nicht  
möglich ist.

Es ist daher notwendig auf diese Fälle die Methoden der Festkör-  
per- und Polymerchemie anzuwenden.

Eine aussagekräftige Charakterisierung dieser Verbindungen erfordert vor allem die Kenntnis der Kristallstruktur, durch die die Festkörpereigenschaften sowohl in chemischer als auch in physikalischer Hinsicht wesentlich besser erklärt werden können als durch einfache Summenformeln.

Einige Beispiele mögen dies verdeutlichen.

Riegler <sup>3)</sup> konnte Verbindungen des Formeltyps  $MC_4O_4 \cdot 1/3X \cdot 2H_2O$  darstellen, wobei X ein Edelgas sein konnte. Diese Substanzen erwiesen sich als thermisch überraschend stabil, so daß ohne Kenntnis der Struktur, leicht auf eine direkte Bindung der Edelgase hätte geschlossen werden können.

In Wirklichkeit handelte es sich dabei um Käfigeinschlußverbindungen, die die gasförmige Komponente in ihren Hohlräumen gefangen hält.

Wie bedeutungsvoll die strukturelle Erforschung gerade polymerer Verbindungen ist, zeigt auch die technisch wie geologisch äußerst wichtige Mineralfamilie der Silicate.

Rein formal ließen sich diese nämlich von vier Kieselsäuren ableiten, der Orthokieselsäure, der Metakieselsäure, der Pyrokieselsäure und der Trikieselsäure.

Demzufolge wären Orthoklas,  $KAlSi_3O_8$ , und Albit,  $NaAlSi_3O_8$ , Trisilicate, Anorthit,  $CaAl_2(SiO_4)_2$ , jedoch ein Orthosilicat. Cyclo- und Inosilicate müßten von der Metakieselsäure abgeleitet werden. <sup>4)</sup>

Aus dem Blickwinkel der Strukturchemie hingegen läßt sich sofort die bekannte, sinnvolle und zweckmäßige Einteilung finden.

Wie bei den Silicaten traten auch in den hier dargestellten Verbindungen polymere Verbände auf, die sich in verschiedener Art und Weise über eine, zwei oder alle drei Dimensionen des Raumes erstrecken konnten.

Zweck dieser Arbeit war es im besonderen, nicht nur neue Polymerkomplexe herzustellen und diese strukturell zu charakterisieren, sondern dabei auch den Blick auf solche Verbindungen zu richten, deren Existenz bereits beschrieben war, ohne deren chemische und strukturelle Eigenschaften näher zu behandeln. Es wurde erwartet, daß trotz der denkbaren Strukturvielfalt sich der Einfluß des starren Quadratgerüsts in allen Fällen

bemerkbar machen sollte. Inwieweit die eingesetzte Kationensorte hier modifizierend wirken könnte, wurde durch die Auswahl möglichst verschiedener Elemente des Periodensystems geprüft. Die nachfolgend beschriebenen Verbindungen umfassen sowohl Vertreter der Erdalkaligruppe als auch Übergangsmetalle aus der Gruppe der Metametalle und Münzmetalle. Ergänzend wurde als dreiwertiges Metall Yttrium gewählt und im Fall der fehlgeordneten Quadrata der Metametalle Zink und Cadmium spielte das Alkalimetall Natrium eine bedeutende Rolle.

C. Quadratate mit den Münzmetallen Cu und Ag

C.1. Das  $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Von den Übergangsmetallderivaten der Quadratsäure sind vor allem die Verbindungen mit Elementen der 1. Übergangsreihe geeignet, Interesse zu erwecken, da in diesen Fällen bei der Röntgenstrukturanalyse die Lösung des Phasenproblems mit Hilfe der Schweratommethode keine nennenswerten Schwierigkeiten erwarten läßt, und trotzdem die Streubeiträge der Metallatome diejenigen der leichten Elemente noch nicht derart überwiegen, daß die Bestimmung der Anionengeometrie mit großen Unsicherheiten behaftet wird.

West und Niu <sup>2)</sup> berichteten bereits 1963 von der Darstellung verschiedener Metallquadratate, von denen sie u. a. auch Röntgenpulverdiagramme, jedoch ohne Intensitätsangaben, der Öffentlichkeit vorstellten.

Sie erhielten auch ein Kupferquadratate der oben angegebenen Formel, dessen Debyeogramm gut mit den Linienlagen des von mir im folgenden beschriebenen Materials übereinstimmt. (Tab. C1)

C.1.1. Darstellung der Verbindung

Da die erwähnten Übergangsmetallverb. der Quadratsäure in vielen Fällen sehr schwer löslich sind, müssen zur Züchtung von Einkristallen, deren Qualität zur Strukturbestimmung ausreichend ist, besondere Methoden angewandt werden.

Im vorliegenden Fall erwies es sich als erfolgreich, eine acetatgepufferte, verd., wässrg.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung vorsichtig mit verd., wässrg.  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ -Lösung zu überschichten, so daß eine direkte Durchmischung der Reaktionspartner vermieden wurde. Dabei konnte beobachtet werden, daß sich die Färbung der Kupfersalzlösung beim Eindiffundieren der Quadratatlösung charakteristisch von blau nach gelbgrün veränderte, was offenbar auf ein durch den Angriff des Quadratatanions stark verändertes Ligan­denfeld zurückgeführt werden kann.

Folgendes Mischungsverhältnis hat sich zur Kristallzüchtung bewährt: 3ml 0.25m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 19ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 7ml eines Gemisches aus gleichen Teilen 2m  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  und 1m  $\text{CH}_3\text{COOH}$  verteilt auf drei Reagenzgläser wurde mit je 5ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ -Lösung überschichtet.

Nach einigen Tagen ließen sich Büschel von miteinander verwachsenen, grünlichgelben Kristallen erkennen, die abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

### C.1.2. Eigenschaften und Analyse der Verbindung

Tab. C1 Mittels LAZY/PULVERIX <sup>34)</sup> berechnetes Pulverdiagramm des  $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  verglichen mit den Werten von West und Niu

| West/Niu <sup>2)</sup> | diese Arbeit |            |              |
|------------------------|--------------|------------|--------------|
|                        | d in pm      | Intensität | hkl          |
| 651                    | 645          | 318        | 110          |
| 553                    | 549          | 215        | 011          |
| 488                    | 484          | 125        | 11 $\bar{1}$ |
| 428                    | 428          | 1000       | 021          |
| 389                    | 385          | 360        | 200          |
| 368                    | 366          | 48         | 210          |
| 352                    | 351          | 99         | 130          |
| 331                    | 332          | 25         | 031          |
| 318                    | 316          | 192        | 13 $\bar{1}$ |
| 310                    | 310          | 478        | 002          |
| 300                    | 300          | 495        | 012          |
| 273                    | 272          | 20         | 12 $\bar{2}$ |
| 264                    | 264          | 4          | 23 $\bar{1}$ |
| 258                    | 258          | 134        | 14 $\bar{1}$ |
| 249                    | 251          | 129        | 310          |
| 247                    | 248          | 43         | 31 $\bar{1}$ |
| 242                    | 242          | 23         | 13 $\bar{2}$ |
| 235                    | 235          | 140        | 320          |
| 232                    | 234          | 48         | 240          |
| 226                    | 226          | 36         | 150          |

Fortsetzung Tab. C1

| West/Niu | diese Arbeit |            |              |
|----------|--------------|------------|--------------|
| d in pm  | d in pm      | Intensität | hkl          |
| 223      | 223          | 50         | 132          |
| 218      | 219          | 78         | 212          |
| 213      | 213          | 71         | 33 $\bar{1}$ |
| 209      | 209          | 30         | 321          |
| 204      | 204          | 60         | 32 $\bar{2}$ |
| 197      | 198          | 59         | 24 $\bar{2}$ |
| 194      | 195          | 18         | 21 $\bar{3}$ |
| 190      | 190          | 40         | 33 $\bar{2}$ |
| 188      | 188          | 50         | 061          |
| 184      | 184          | 96         | 42 $\bar{1}$ |
| 182      | 182          | 48         | 302          |
| 180      | 180          | 31         | 312          |
| 178      | 178          | 3          | 242          |
| 176      | 176          | 21         | 23 $\bar{3}$ |
| 173      | 172          | 57         | 26 $\bar{1}$ |

Tab. C2 IR-Absorptionen des  $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

| $\text{cm}^{-1}$                                 | Interpretation      |
|--------------------------------------------------|---------------------|
| 3420 m, breit                                    | OH-Schwingungen     |
| 3020 m, sehr breit                               | "                   |
| 1500 sst, mit Schulter bei 1470 $\text{cm}^{-1}$ | CO-Streckschwingung |
| 1590 m, Schulter                                 | "                   |
| 1450 sst                                         | "                   |
| 1104 s, scharf                                   | CC-Streckschwingung |
| 1094 m, scharf                                   | "                   |

Intensitätsabstufung: sehr stark sst, stark st, mittel m,  
schwach s, sehr schwach ss

Tab. C3a      Elementaranalytische Ergebnisse für  $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

|    | <u>ber.</u> | <u>gef.    in%</u>   |
|----|-------------|----------------------|
| C  | 22.70       | 22.41                |
| H  | 1.91        | 2.26                 |
| Cu | 30.03       | 29.57 (jodometrisch) |

Die Ergebnisse der Elementaranalyse standen also im Einklang mit der zugrunde gelegten Summenformel.

Die Deutung des IR-Spektrums wurde entsprechend der Arbeit von West und Ito <sup>6)</sup> vorgenommen.

### C.1.3. Thermischer Abbau

Diese Verbindung erwies sich als thermisch sehr stabil.

Bis 140°C war keine Wasserabgabe zu bemerken. An die Entfernung der beiden Wassermoleküle (theoret. Gewichtsverlust 17.02%) schloß sich unmittelbar eine weitere Zersetzung an. Dabei färbte sich die Substanz schwarz und verlor schließlich 62.25% ihres Ausgangsgewichts. Der berechnete Gewichtsverlust für die völlige Zersetzung zu CuO beträgt 62.41%. (Abb. C1a)

Auffällig war, daß auch bei geringeren Temperaturen, die noch zu keinerlei Zerfallerscheinungen führten, die bei Zimmertemperatur grüne Verbindung sich braun färbte. Diese Farbänderung war umso intensiver, je stärker die Substanz erhitzt wurde. Offenbar handelte es sich hierbei um einen Fall von Thermochromie.

### C.1.4. Differentialthermoanalyse (DTA)

Im Thermogramm des  $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  waren zwei Reaktionspeaks vorhanden. Der erste bei 206°C war sehr scharf und endotherm. Offensichtlich kann er der Kristallwasserabspaltung zugeordnet werden. Bei 252°C erfolgte ein sehr stark exothermer Vorgang. Sehr wahrscheinlich die Zersetzung zum CuO. Daß es sich bei dem schwarzen DTA-Rückstand tatsächlich um CuO handelte, erwies eine Debye-Scherrer-Aufnahme (Tab. C3b).

Der Vergleich der Reaktionstemperaturen mit den Ergebnissen des thermischen Abbaus ist problematisch, da die Probe in der DTA innerhalb weniger Stunden ein Temperaturintervall von mehreren 100°C durchschreitet und außerdem in einer Metallkapsel eingeschlossen ist, wodurch der Kontakt mit der umgebenden Atmosphäre im Vergleich mit dem Abbau im Trockenschrank stark beeinträchtigt wird.

Trotzdem liefert die DTA auch hier brauchbare Hinweise, da es in den meisten Fällen willkürfrei möglich sein dürfte, die Zacken des Thermogramms den entsprechenden Umwandlungen zuzuordnen, wodurch Informationen über Größe und Vorzeichen der Reaktionsenthalpie gewonnen werden können, die aus dem thermischen Abbau nicht erhältlich sind.

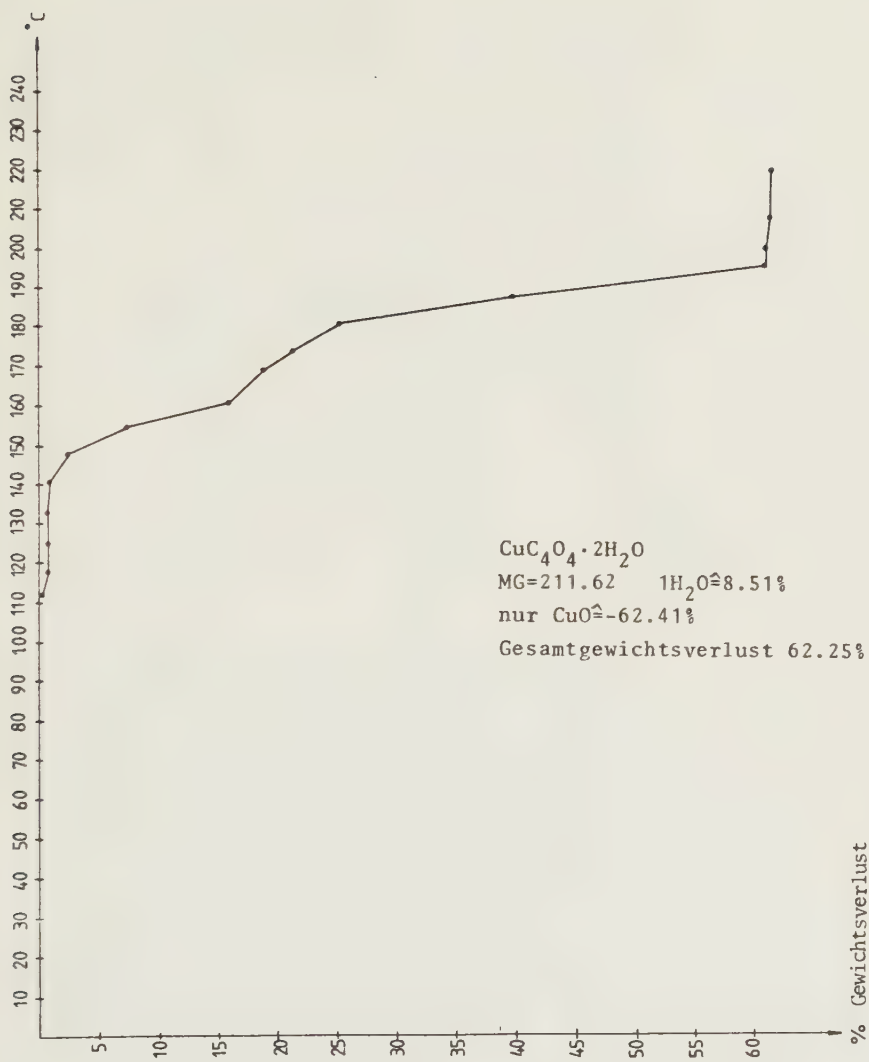


Abb. C1a Thermogravimetrischer Abbau des  $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

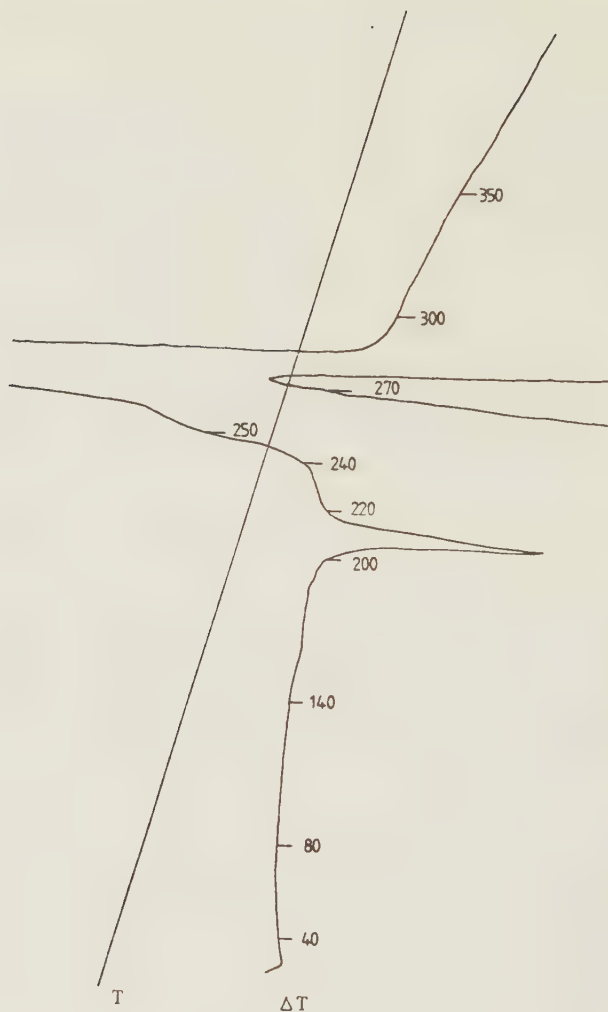


Abb. C1b Thermogramm des  $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 (Heizrate 5 K/min, Polung des  $\Delta T$ -Kanals: rechts-endotherm  
 links-exotherm, gültig für alle hier gezeigten Thermogramme,  
 Temperaturangaben in  $^{\circ}\text{C}$  entlang der  $\Delta T$ -Kurve)

Tab. C3b

| Pulveraufnahme DTA-Rückstand |         | Pulverdiagramm CuO <sup>42)</sup> |     |                       |
|------------------------------|---------|-----------------------------------|-----|-----------------------|
| Int <sub>obs</sub>           | d in pm | d in pm                           | Int | hkl                   |
| s                            | 275     | 275.1                             | 12  | 110                   |
| sst                          | 252     | 253.0                             | 49  | 002                   |
|                              |         | 252.3                             | 100 | $\bar{1}11$           |
| sst                          | 231     | 232.3                             | 96  | 111                   |
|                              |         | 231.2                             | 30  | 200                   |
| ss                           | 195     | 195.9                             | 3   | $\bar{1}12$           |
| st                           | 186     | 186.6                             | 25  | $\bar{2}02$           |
|                              |         | 177.8                             | 2   | 112                   |
| m                            | 171     | 171.4                             | 8   | 020                   |
| m                            | 158     | 158.1                             | 14  | 202                   |
| st                           | 150     | 150.5                             | 20  | $\bar{1}13$           |
| m                            | 142     | 141.8                             | 12  | 022                   |
| m                            | 140     | 141.0                             | 15  | $\bar{3}11, 310$      |
| st-m                         | 137     | 137.5                             | 19  | 220, 113              |
| s                            | 130     | 130.4                             | 7   | $311, \bar{3}12, 221$ |

#### C.1.5. Röntgenographische Charakterisierung

Die röntgenographische Charakterisierung erfolgte durch Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

Die Kristalle bildeten an der Basis breite, zur Spitze hin gleichmäßig verjüngte Leisten, deren Längsachse sich als kristallographische c-Achse erwies. Senkrecht zu dieser Richtung trat eine ausgesprochen gute Spaltbarkeit in Erscheinung.

Die Kristalle gehören dem monoklinen System an und waren alle nach (100) verzwillingt. An einem geeignet orientierten Kristallbruchstück ließen sich unter dem Polarisationsmikroskop die beiden Zwillingsindividuen einwandfrei erkennen.

Die auf den Weissenbergaufnahmen beobachtete Symmetrie des intensitätsgewichteten reziproken Gitters führte in Verbindung mit den systematischen Auslöschungen zur Raumgruppe  $P2_1/c$ .

$a=781.8(2)$  pm,  $b=1181.6(7)$  pm,  $\beta=100.30(2)^\circ$ ,  $c=629.5(1)$  pm

### C.1.6. Strukturbestimmung

An einem Kristall mit den ungefähren Abmessungen  $0.3 \times 0.15 \times 0.03 \text{ mm}^3$  wurde mittels eines Nonius CAD-4 Diffraktometers im Bereich  $1^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  (MoK $\alpha$ , Graphitmonochromator) eine volle Kugelschale des reziproken Raumes vermessen, wobei 1606 symmetrie-unabhängige Reflexe bei einem internen R-Wert von 2.94% erhalten wurden.

Davon besaßen 379 Reflexe ein  $|F| \leq 1.5 \sigma_F$  und wurden zur Strukturberechnung nicht verwendet.

Eine numerische Absorptionskorrektur sowie Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden durchgeführt. Der Reflex 200 war offenbar von der Extinktion besonders betroffen und wurde bei den letzten Verfeinerungszyklen nicht mehr berücksichtigt ( $|F|_{100} < 1.5 \sigma_F$ ).

Aufschluß über die Lage des Cu-Atoms konnte die Pattersonsynthese ergeben.

Die Schraubenachse und die Gleitspiegelebene in der Raumgruppe  $P2_1/c$  erzeugen in der Pattersonsynthese auffällige Erhebungen in Form von Harkerschnitten und Harkergeraden.

Diese besitzen die Form  $u \pm 0.5$  bzw.  $0 \pm 0.5$ ; mit  $u = \pm 2x$ ,  $w = 0.5 \pm 2z$  und  $v = 0.5 \pm 2y$ . Somit lassen sich aus den Werten  $u$  und  $w$  der Harkerebene die  $x$ - und  $z$ -Parameter des Schweratoms berechnen, während man den  $y$ -Parameter aus  $v$  der Harkergeraden erhält.

Diese Werte können an den allg. Maxima  $uvw$ , die durch die zentrosymmetrisch zueinander gelegenen Cu-Atome hervorgerufen werden, zusätzlich bestätigt werden, wobei diese Erhebungen aber nur halb so hoch ausfallen wie die Harkermaxima<sup>10)</sup>.

Eine damit berechnete Fouriersynthese enthüllte nach fünf Zyklen Least-Squares Verfeinerung bei einem konventionellen R-Wert von 36% die Positionen der Leichtatome mit Ausnahme der H-Atome. Nach Verfeinerung der Orts- und anisotropen Temperaturparameter zeigte die Differenzfouriersynthese nur noch die geringe Wellung von  $+1.07/-1.18 \text{ el} \cdot 10^6 \text{ pm}^{-3}$ .

Die kristallographischen Daten und die Atomparameter zeigen die Tab. C4 bzw. C5.

Tab. C 4      Kristallographische Daten für  $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

|                                                   |                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallform und<br>-abmessungen                  | spitzes Plättchen, ca. 0.3mm x 0.15mm x<br>0.03mm                                                                           |
| Kristallsystem                                    | monoklin                                                                                                                    |
| Raumgruppe                                        | $P 2_1/c$                                                                                                                   |
| Reflexionsbedingungen                             | h0l 1=2n      (00l 1=2n)<br>OkO k=2n                                                                                        |
| Gitterkonstanten                                  | a=781.8(2) pm<br>b=1181.6(7) pm $\beta=100.30(2)^\circ$<br>c=629.5(1) pm<br>$V_{EZ}=572.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$          |
| Molekulargewicht                                  | 211.62                                                                                                                      |
| Dichte                                            | $\rho_{\text{rö}}=2.46 \text{ g/cm}^3$ $\rho_{\text{exp}}=2.42 \text{ g/cm}^3$<br>(Schwebemeth., Bromo-<br>form/Cyclohexan) |
| Formeleinheiten in der EZ                         | 4                                                                                                                           |
| linearer Schwächungskoeff.                        | $39.377 \text{ cm}^{-1}$ (MoK $\alpha$ )                                                                                    |
| $\theta$ -Bereich                                 | $1^\circ - 30^\circ$                                                                                                        |
| symmetrieunabhängige Reflexe                      | 1606 (gemessen 6300)                                                                                                        |
| davon $ F  \leq 1,5 \sigma_{ F }$                 | 379                                                                                                                         |
| Daten R-Wert                                      | 2.94%                                                                                                                       |
| N/Np <sup>+) </sup>                               | 12.3                                                                                                                        |
| R-Werte                                           | $R=5.48\%$ $R_w=3.81\%$ $R_g=4.28\%$                                                                                        |
| Gewichtungsschema                                 | $w=k/(\sigma_{ F }^2 + g F ^2)$ mit $k=2.9367$<br>$g=0.0$                                                                   |
| Wellung der letzten Differenz-<br>fouriersynthese | $+1.07/-1.18 \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$                                                                                 |

<sup>+)</sup>  Der Quotient N/Np gibt das Verhältnis der Anzahl der verwendeten symmetrieunabhängigen Reflexe (N) zur Zahl der variablen Parameter (Np) an.

Tab. C 5 Parameter für  $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

| Atom              | x        | y        | z         | $u_{11}$  | $u_{22}$  | $u_{33}$  | $u_{23}$   | $u_{13}$  | $u_{12}$   |
|-------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Cu                | .2314(1) | .3664(1) | .1867(1)  | .0075(3)  | .0138(3)  | .0320(5)  | -.0006(4)  | .0054(3)  | -.0004(4)  |
| O1                | .5392(5) | .9368(3) | .2916(7)  | .0104(21) | .0155(21) | .0401(31) | -.0003(20) | .0063(21) | .0007(17)  |
| O2                | .1663(5) | .0524(3) | .3141(7)  | .0185(23) | .0096(20) | .0327(29) | .0013(20)  | .0059(22) | .0004(17)  |
| O3                | .9983(5) | .7996(3) | .3314(8)  | .0099(21) | .0164(21) | .0414(32) | .0020(21)  | .0082(22) | -.0008(17) |
| O4                | .3700(5) | .6894(3) | .3229(8)  | .0186(23) | .0119(22) | .0420(32) | -.0004(21) | .0062(22) | .0027(18)  |
| C1                | .3915(6) | .8998(4) | .3036(10) | .0140(29) | .0164(30) | .0175(36) | -.0020(26) | .0025(27) | -.0013(24) |
| C2                | .2243(6) | .9522(4) | .3121(10) | .0123(29) | .0133(28) | .0191(35) | .0005(26)  | .0047(29) | -.0013(23) |
| C3                | .1442(7) | .8408(4) | .3183(10) | .0159(31) | .0154(32) | .0204(38) | .0047(26)  | .0037(29) | .0061(24)  |
| C4                | .3127(7) | .7884(3) | .3152(10) | .0115(30) | .0185(30) | .0204(37) | -.0013(28) | .0046(29) | -.0012(23) |
| H <sub>2</sub> O1 | .7025(5) | .7154(3) | .4070(7)  | .0174(22) | .0096(19) | .0267(28) | .0021(18)  | .0060(20) | .0017(16)  |
| H <sub>2</sub> O2 | .8334(5) | .0089(3) | .1927(7)  | .0170(22) | .0138(21) | .0313(29) | .0062(20)  | .0084(21) | .0016(17)  |

Die anisotropen Temperaturfaktoren beziehen sich auf die Form:

$$\exp(-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2u_{12}hk a^* b^* + \dots))$$

### C.1.7. Strukturbeschreibung und Diskussion

Als beherrschendes Strukturelement läßt sich ein kettenartiger Verband von Quadratata-Cu-Einheiten auffassen, der sich in Richtung der a-Achse erstreckt. (Abb. C2)

#### a) Die Koordination des Kupfers

Das Quadratatanion wirkt nicht wie von West <sup>2)</sup> vermutet als zweizähniger Chelatbildner, sondern als zweimal einzähniger Ligand, der durch trans-ständige O-Atome mit dem Cu-Atom verknüpft ist. Die engere Koordinationssphäre des Kupfers wird durch zwei nahe Wassermoleküle vervollständigt (Tab. C6). Ein drittes Quadratatsauerstoffatom (O2) und ein Wassermolekül (H<sub>2</sub>O1') bilden mit dem Cu relativ lange Metall-O-Abstände aus, die die oben beschriebene, näherungsweise quadratisch planare Koordinationssphäre ergänzen und dadurch eine spitze, annähernd tetragonale Bipyramide ausbilden, wie es für Cu<sup>2+</sup> (d<sup>9</sup>) nicht überraschend ist.

Die für Cu-O ermittelten Abstände liegen sehr gut in dem Bereich, der für derartige 4+2-Koordination des zweiwertigen Kupfers in der einschlägigen Literatur angegeben wird <sup>7)</sup>.

Abb. C3 zeigt die Anordnung der Koordinationspolyeder in der Elementarzelle.

Dabei ist deutlich zu erkennen, daß diese Polyeder über gemeinsame Ecken, nämlich H<sub>2</sub>O1, zu Zickzackketten, die sich in Richtung der c-Achse erstrecken, verknüpft sind. Allerdings ist dabei ein Abstand Cu-Wasser sehr lang, so daß die bindenden Kräfte als sehr klein eingeschätzt werden können, was sich mit der ausgeprägten Spaltbarkeit senkrecht der c-Achse vereinbaren läßt.

Berechnet man aus den sechs Cu-O Bindungen die Bindungsordnung nach der Methode von Brown <sup>8)</sup>, so stimmt die Summe fast genau mit dem theoretischen Wert von 2.000 überein. (Tab. C6)

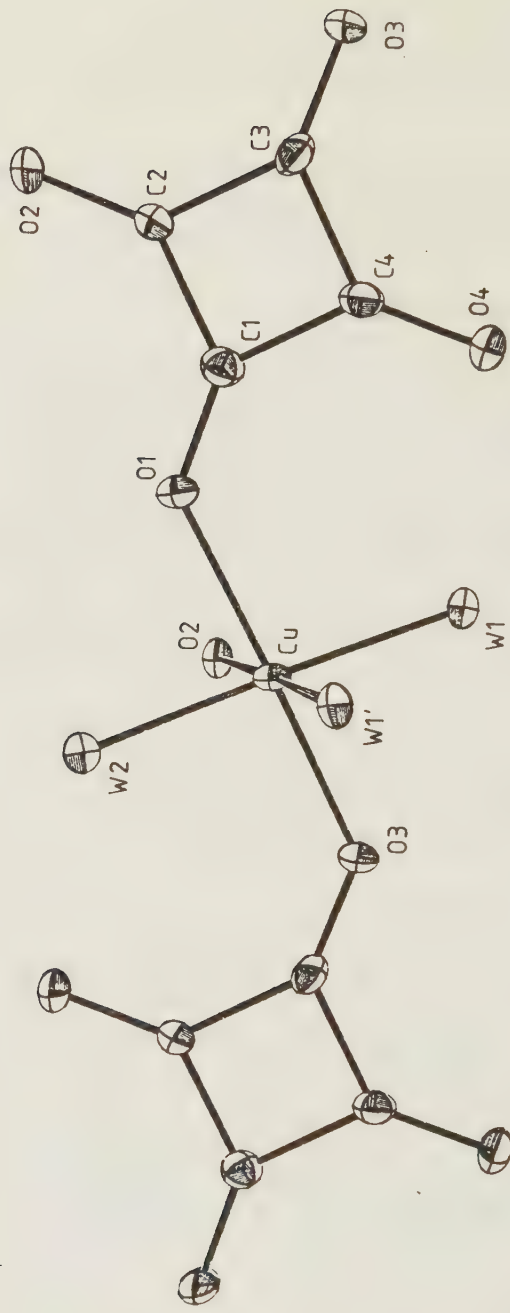


Abb. C2 Strukturverband aus Cu-Quadrataeinheiten bildet unendliche Ketten in Richtung der a-Achse (ORTEP-Zeichnungen <sup>54)</sup> mit thermischen Ellipsoiden sind, falls nicht anders angegeben, für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ausgeführt.) W=H<sub>2</sub>O

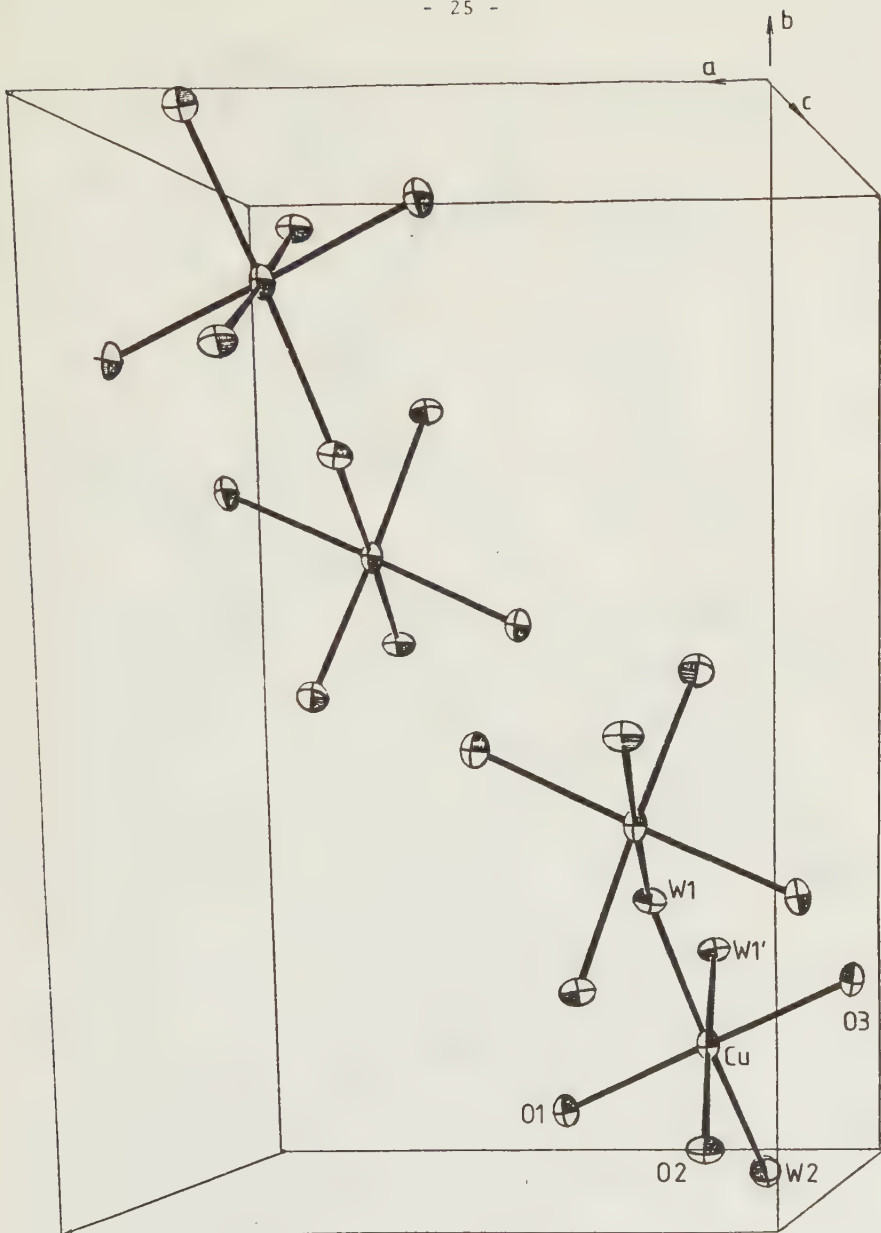


Abb. C3 Anordnung der Cu-Koordinationspolyeder in der Elementarzelle

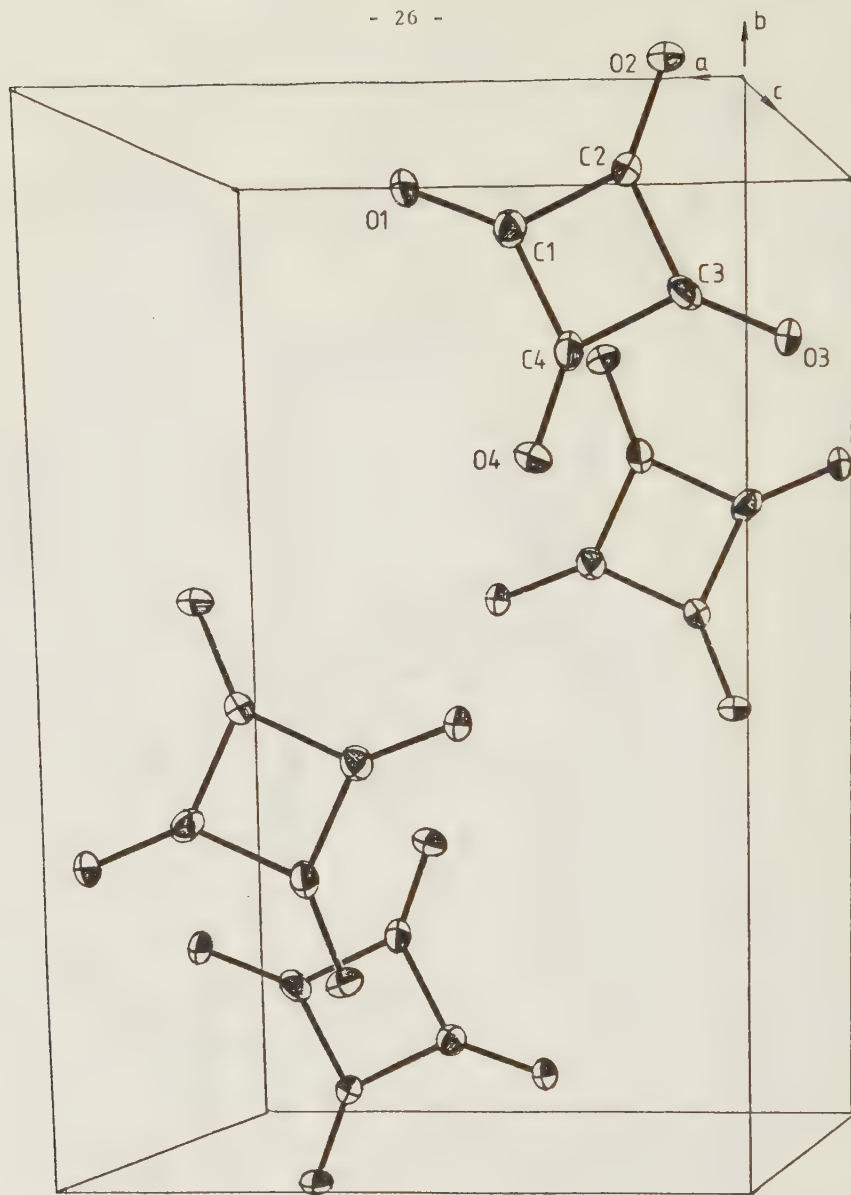


Abb. C4 Anordnung der Quadratatanionen in der Elementarzelle

| Tab. C6 | Cu-O-Abstände                    |          | und | Bindungsordnung |
|---------|----------------------------------|----------|-----|-----------------|
| in pm   | Cu-O3                            | 194.6(3) |     | 0.473           |
|         | Cu-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 195.1(4) |     | 0.466           |
|         | Cu-O1                            | 195.9(3) |     | 0.455           |
|         | Cu-H <sub>2</sub> O1             | 197.7(4) |     | 0.431           |
|         | $\bar{\varnothing}=195.8$        |          |     |                 |
|         | Cu-O2                            | 250.1(4) |     | 0.105           |
|         | Cu-H <sub>2</sub> O1'            | 269.6(4) |     | 0.067           |
|         | $\bar{\varnothing}=260.1$        |          |     | 1.997           |

(Gestrichene Bindungspartner gehen aus ungestrichenen durch Symmetrieeoperation hervor.)

Beachtenswert erscheint, daß bei den kurzen Cu-O-Distanzen zwischen Quadrat- und Wassersauerstoffatomen keine nennenswerten Unterschiede auftreten.

Die kurzen Cu-H<sub>2</sub>O-Abstände liegen mit ihren Werten auffallend nahe bei denen, die in Cu-OH-Bindungen gefunden wurden. So geben Jaggi und Oswald <sup>17)</sup> für Cu(OH)<sub>2</sub> kurze Cu-OH-Abstände von 193 und 194pm an. Subrata Ghose und M. Fehlmann <sup>18)</sup> bearbeiteten die Kristallstruktur von Klinoklas, Cu<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>, und beschrieben kurze Cu-OH-Längen im Bereich von 189.4 bis 194.9pm.

Echte Cu-H<sub>2</sub>O-Abstände sollten dagegen wesentlich größere Werte annehmen wie z.B. im Cu(HCOO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O mit 236pm <sup>19)</sup>.

Die oben angegebenen kurzen Cu-H<sub>2</sub>O-Entfernungen lassen also die Schlußfolgerung zu, daß es sich in diesen Fällen weniger um Wassermoleküle als um OH<sup>-</sup> ähnliche Formationen handeln dürfte.

Die würde bedeuten, daß das zweite Proton des Wassermoleküls an einen weiteren Bindungspartner abgegeben wurde.

Eine Möglichkeit dazu könnten sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen darstellen, für deren Existenz die in Tab. C7 aufgelisteten kurzen H<sub>2</sub>O-Quadratatsauerstoffabstände mit den zugehörigen Bindungswinkeln sprechen.

Tab. C7 Kurze O-O-Abstände und für H-Brücken geeignete Bindungswinkel

| Abstand in pm        |               | Winkel in Grad           |            |
|----------------------|---------------|--------------------------|------------|
| H <sub>2</sub> O1-O4 | 257.7(5) "ia" | Cu-H <sub>2</sub> O1-O4  | 110.75(17) |
| H <sub>2</sub> O1-O2 | 268.5(5) "ir" | Cu-H <sub>2</sub> O1-O2  | 110.38(18) |
|                      |               | O4-H <sub>2</sub> O1-O2  | 105.83(17) |
|                      |               | O4-H <sub>2</sub> O1-Cu' | 99.63(16)  |
|                      |               | O2-H <sub>2</sub> O1-Cu' | 102.03(15) |
|                      |               | Cu-H <sub>2</sub> O1-Cu' | 126.20(18) |
|                      |               | $\varnothing = 109.14$   |            |
| H <sub>2</sub> O2-O2 | 262.9(5) "ia" | Cu-H <sub>2</sub> O2-O2  | 111.60(18) |
| H <sub>2</sub> O2-O4 | 265.2(5) "ir" | Cu-H <sub>2</sub> O2-O4  | 120.86(17) |
|                      |               | O2-H <sub>2</sub> O2-O4  | 114.17(17) |
|                      |               | $\varnothing = 115.54$   |            |

(ia=intrakatenare Brücke; ir=interkatenare Brücke in der ab-Ebene; es wurden nur Winkel berücksichtigt, die nicht wesentlich vom Tetraederwinkel abweichen.)

Tab. C8 Bindungswinkel um Cu

| Schenkelatome                        | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome zueinander in pm |
|--------------------------------------|----------------|--------------------------------------------|
| O1/O3                                | 178.63(17)     | 390.5                                      |
| H <sub>2</sub> O2/H <sub>2</sub> O1  | 174.34(18)     | 392.3                                      |
| H <sub>2</sub> O1'/O2                | 178.25(12)     | 519.7                                      |
| O1/H <sub>2</sub> O2                 | 84.53(15)      | 263.0                                      |
| O3/H <sub>2</sub> O2                 | 94.11(15)      | 285.3                                      |
| O3/H <sub>2</sub> O1                 | 84.50(15)      | 263.8                                      |
| H <sub>2</sub> O1/O1                 | 96.84(14)      | 294.4                                      |
| H <sub>2</sub> O1'/H <sub>2</sub> O2 | 87.67(15)      | 326.3                                      |
| H <sub>2</sub> O1'/O3                | 85.90(16)      | 321.0                                      |
| H <sub>2</sub> O1'/H <sub>2</sub> O1 | 86.76(15)      | 325.2                                      |
| H <sub>2</sub> O1'/O1                | 93.92(14)      | 344.0                                      |
| O2/O3                                | 94.00(16)      | 327.4                                      |
| O2/H <sub>2</sub> O1                 | 94.97(15)      | 331.9                                      |
| O2/O1                                | 86.14(15)      | 307.1                                      |
| O2/H <sub>2</sub> O2                 | 90.60(15)      | 318.8                                      |

Eine Erhärtung dieser Annahme läßt sich aus den entsprechenden Metall-O bzw. O-O-Distanzen ableiten, die Riegler in den von ihm bearbeiteten Verbindungen gefunden hat.

Da im monoklinen  $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  <sup>3)</sup> ebenfalls eine trans-Koordination des Quadratatanions auftrat, soll diese Verbindung zum Vergleich herangezogen werden.

Die dort in Betracht kommenden Wasser-Quadratatsauerstoffabstände liegen zwischen 271.1 und 278.8 pm. Die H-Brückenbindungs- winkel der vier kristallographisch verschiedenen Wassermoleküle liegen etwas über dem Tetraederwinkel zwischen 116.9 und 119.6 Grad. Riegler fand für die Zn-Quadratatsauerstoffbindungen Werte von 207.2 und 207.4 pm. Die Abstände Zn-H<sub>2</sub>O lagen in drei Fällen geringfügig über diesem Betrag (210.5 - 214.0), ein Wert betrug sogar nur 205.4 pm.

Diese Werte weichen nicht deutlich von Zn-OH-Abständen ab, die verschiedene Autoren in basischen Zinksalzen mit z.T. oktaedrischer Zn-Koordinationssphäre ermittelten.

Stählin und Oswald <sup>20)</sup> geben für  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Zn-OH-Abstände von 202.0 bis 219.3 pm in oktaedrischer Umgebung an.

Subrata Ghose <sup>21)</sup> berichtet über 204 bis 210 pm lange Zn-OH-Bindungen in Hydroxyzinkit,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ .

Im kubischen wie im triklinen  $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  <sup>3)</sup> treten sogar Zn-H<sub>2</sub>O-Distanzen auf, die mit 205.3 pm (kub.) bzw. 204.6 - 204.8 pm (trik.) deutlich kürzer als die Zink-Quadrat-O-Bindungen ausfallen (209.6 - 213.2 pm kub.; 210.3 - 213.1 pm trik.).

Eine weitere Verbindung mit transständiger Metallkoordination des Quadratatanions ist das von Ooijen, Redijk und Spek <sup>22)</sup>

untersuchte  $\text{NiC}_4\text{O}_4(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Wieder ist dort der Ni-H<sub>2</sub>O-Abstand (206.9 pm) kleiner als der der Ni-Quadrat-O-Bindung (212.1 pm). Gleichzeitig treten zwischen dem Wassermolekül und den nicht an Ni koordinierten Sauerstoffatomen des Quadratagerüsts kurze Distanzen auf, nämlich 265.7 und 274.5 pm. Da in dieser gut verfeinerten Strukturbestimmung auch die Positionen der Wasserstoffatome berechnet werden konnten, ließen sich diese Abstände eindeutig als weitgehend lineare H-Brücken identifizieren mit O-H-O-Winkeln von 180(4) bzw. 174(4)°.

Ähnliche Verhältnisse traten in vielen weiteren Quadratverbindungen zu Tage, die z.T. bereits in der Literatur behandelt wurden bzw. im folgenden noch ausführlich besprochen werden sollen.

b) Das Quadratatanion

Die Bindungslängen zwischen den C-Atomen besitzen alle im Rahmen der Fehlergrenzen den gleichen Wert, was durch eine Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems erklärt werden kann und somit völlig im Einklang mit früheren Ergebnissen steht <sup>3;9)</sup> (s. Tab. C10). Eine Diskussion dieser Gesichtspunkte wird im nächsten Abschnitt bei der Besprechung des  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$  erfolgen, das ohne Kristallwasser kristallisiert und damit übersichtlichere Verhältnisse gewährleistet.

Ein ähnliches Bild zeigt sich im Hinblick auf die C-O-Abstände. Hier weicht jedoch C2-O2 in größerem Maße von den drei anderen Werten ab. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die O-Atome in unterschiedlicher Art und Weise das Metallatom koordinieren.

O1 und O3 bilden mit Cu sehr kurze Abstände aus, während O2 nur eine Spitze der gestreckten Bipyramide besetzt. O4 hingegen ist von Cu soweit entfernt ( $>350$  pm), daß mit einem koordinativen Einfluß nicht zu rechnen ist.

Das Kohlenstoffgerüst weist an diagonal gegenüberliegenden C-Atomen annähernd gleiche Winkel auf, die jeweils etwa  $0.5^\circ$  über bzw. unter  $90^\circ$  liegen.

Bei den C-C-O-Bindungswinkeln lassen sich je ein deutlich mehr bzw. ein weniger als  $135^\circ$  messender Winkel erkennen.

Von einer  $D_{4h}$ -Symmetrie des Quadratatanions <sup>9)</sup> kann hier also nicht mehr gesprochen werden.

Eine optimiert durch das Quadratatanion gelegte Ebene zeigt, daß das Anion keineswegs völlig planar gebaut, sondern geringfügig gewellt ist. Dies kann als bisphenoidische Verzerrung mit Wellungen entlang der beiden Diagonalen beschrieben werden. (S. Tab. C9).

Ebenengleichung:  $0.3523x + 0.3383y + 6.1339z = 2.3128$

Tab. C9 Abweichung der Atome von der Ebene in pm

|    |       |    |       |
|----|-------|----|-------|
| O1 | -1.73 | C1 | -0.83 |
| O2 | 2.87  | C2 | 0.28  |
| O3 | -0.98 | C3 | -2.50 |
| O4 | 3.15  | C4 | -0.25 |

Tab. C10 Geometrie des Quadratatanions

| <u>Bindungslängen in pm</u> | C1-C2                | 145.6(5)              |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------|
|                             | C2-C3                | 146.1(7)              |
|                             | C3-C4                | 145.9(6)              |
|                             | C4-C1                | 146.1(7)              |
|                             | C1-O1                | 125.0(5)              |
|                             | C2-O2                | 126.9(6)              |
|                             | C3-O3                | 125.6(5)              |
|                             | C4-O4                | 125.0(6)              |
|                             |                      |                       |
|                             |                      |                       |
|                             |                      |                       |
|                             |                      |                       |
| <u>Bindungswinkel</u>       | <u>Schenkelatome</u> | <u>Winkel in Grad</u> |
| um C1                       | O1/C2                | 134.34(44)            |
|                             | O1/C4                | 136.13(41)            |
|                             | C2/C4                | 89.54(32)             |
| um C2                       | O2/C1                | 136.22(40)            |
|                             | O2/C3                | 133.22(36)            |
|                             | C1/C3                | 90.56(36)             |
| um C3                       | O3/C2                | 138.53(42)            |
|                             | O3/C4                | 131.99(44)            |
|                             | C2/C4                | 89.41(43)             |
| um C4                       | O4/C3                | 135.61(43)            |
|                             | O4/C1                | 133.91(40)            |
|                             | C1/C3                | 90.47(35)             |

Tab. C11 Winkel C-O-Cu in kurzer Cu-O-Koordination

|          |            |
|----------|------------|
| C1-O1-Cu | 133.74(33) |
| C3-O3-Cu | 132.69(33) |

## C.2. Das $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$

Von der Verbindung dieser Zusammensetzung existieren eine gelbe und eine farblose Form, die sich deutlich voneinander unterscheiden.

### C.2.1. Darstellung der Verbindung

Beide Silberquadratate entstehen im Kieselgel nebeneinander. Sie konnten aber mechanisch gut voneinander getrennt werden. Folgende Vorschrift hat sich bei meinen Versuchen bewährt:

Eine Mischung aus 60ml 2n  $\text{HNO}_3$ , 30ml 1m  $\text{NaNO}_3$ -und 30ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ -Lösung wurde vorgelegt und mit 2m  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ -Lösung bis pH5 titriert. Dabei beobachtete man, daß sich der Farbton der zunächst schwach violett gefärbten Mischung bei Erreichen höherer pH-Werte vertiefte. Diese Färbung verschwand jedoch schlagartig, sobald pH5 erzielt war.

Weiteres Neutralisieren mußte vermieden werden, da sonst die Lösung sehr schnell gelierte und nicht mehr zweckentsprechend gehandhabt werden konnte.

Die so erhaltene Flüssigkeit wurde auf mehrere Reagenzgläser verteilt, und es bildete sich im Verlaufe von ein bis zwei Tagen eine leicht getrübte, geleeartige Masse. Diese wurde mit ca. 3ml 1m wässriger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung überschichtet.

Die Verwendung von  $\text{HNO}_3$  anstatt wie üblich  $\text{CH}_3\text{COOH}$  war unumgänglich, da sich sonst das mäßig lösliche  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  gebildet hätte <sup>11)</sup>.

Die Kristalle wuchsen in dem Gel in etwa ein bis zwei Wochen heran. Das gelbe Silberquadratate bildete Kristalle in Form zugespitzter, platter Leisten; die farblose Verbindung hatte plättchenförmigen Habitus. Die Produkte wurden schließlich aus dem Gel befreit, indem es mit einem scharfen Strahl dest. Wassers zerkleinert und in ein Becherglas gespült wurde. Dabei sammelten sich die spezifisch schweren Silberquadratatekristalle am Boden des Gefäßes und konnten durch vorsichtiges Dekantieren des aufgeschlämmten Gelrückstandes von diesem getrennt werden. Die beiden unterschiedlich gefärbten Formen wurden unter der Lupe voneinander separiert.

Die gelben Kristalle waren in  $\text{H}_2\text{O}$  schwach löslich. Allerdings war die Lösungsgeschwindigkeit so gering, daß bei zügigem Arbeiten keine Ausbeuteverluste zu befürchten waren. Eine solche Lösung wurde bei Raumtemperatur eingedunstet, und man erhielt einen festen Rückstand, dessen Pulverdiagramm nicht mit demjenigen des Ausgangsmaterials übereinstimmte.

Den Röntgenaufnahmen zufolge handelte es sich hierbei um das gleiche Material, das auch in den Gelen als farblose Kriställchen angefallen war. Nach den Analysen besitzen beide Formen die Stöchiometrie  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$  (Tab. C13). Die Qualität der farblosen Kristalle ließ jedoch keine weiterführenden Einkristalluntersuchungen zu.

Tab. C12 Vergleich der beobachteten d-Werte des farblosen Materials mit den durch LAZY/PULVERIX <sup>34)</sup> berechneten Werten der gelben  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$ -Kristalle

| farbloses $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$ |              | gelbe Kristalle von $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$ |            |              |
|---------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------------|------------|--------------|
| d in pm                                     | Intensität   | d in pm                                               | Intensität | hkl          |
| 557                                         | st           | 662                                                   | 730        | 110          |
| 340                                         | ss           | 510                                                   | 1000       | 11 $\bar{1}$ |
| 324                                         | m            | 485                                                   | 546        | 400          |
| 318                                         | st           | 475                                                   | 130        | 111          |
| 309                                         | ss           | 374                                                   | 146        | 311          |
| 281                                         | sst          | 340                                                   | 414        | 510          |
| 249                                         | m            | 332                                                   | 230        | 51 $\bar{1}$ |
| 235                                         | s            | 331                                                   | 665        | 220          |
| 228                                         | ss           | 328                                                   | 407        | 40 $\bar{2}$ |
| 225                                         | m            | 315                                                   | 176        | 31 $\bar{2}$ |
| 220                                         | s            | 312                                                   | 599        | 112          |
| 210                                         | s            | 310                                                   | 178        | 22 $\bar{1}$ |
| 201                                         | m            | 294                                                   | 384        | 221          |
| 193                                         | ss           | 289                                                   | 232        | 511          |
| 190                                         | m            | 285                                                   | 123        | 420          |
| 187                                         | ss           | 277                                                   | 254        | 42 $\bar{1}$ |
| 184                                         | ss           | 276                                                   | 109        | 51 $\bar{2}$ |
|                                             |              | 273                                                   | 752        | 602          |
|                                             |              | 267                                                   | 234        | 402          |
|                                             |              | 260                                                   | 248        | 71 $\bar{1}$ |
|                                             |              | 258                                                   | 313        | 710          |
|                                             |              | 255                                                   | 208        | 22 $\bar{2}$ |
|                                             |              | 254                                                   | 509        | 022          |
|                                             |              | 240                                                   | 340        | 42 $\bar{2}$ |
|                                             |              | 238                                                   | 628        | 620          |
|                                             |              | 237                                                   | 501        | 222          |
|                                             |              | 235                                                   | 123        | 11 $\bar{3}$ |
| visuelle Intensitäts-<br>abstufung:         |              |                                                       |            |              |
| sst                                         | sehr stark   |                                                       |            |              |
| st                                          | stark        |                                                       |            |              |
| m                                           | mittel       |                                                       |            |              |
| s                                           | schwach      |                                                       |            |              |
| ss                                          | sehr schwach |                                                       |            |              |

### C.2.2. Elementaranalyse und thermischer Abbau

Die Elementaranalyse der beiden Substanzen ergab folgende Werte:

| Tab. C13 |    | gelbe Kristalle | farblose<br>Kristalle | ber. für $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$ |
|----------|----|-----------------|-----------------------|--------------------------------------------|
|          |    |                 |                       |                                            |
| in %     | C  | 14.66           | 14.68                 | 14.66                                      |
|          | H  | 0.13            | 0.0                   | 0.0                                        |
|          | Ag | 65.32           | 65.61                 | 65.82                                      |
|          |    | (gravimetrisch) |                       |                                            |

Bei beiden Verbindungen handelt es sich also um wasserfreies  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$ . Der gefundene H-Gehalt kann als Blindwert betrachtet werden, der sich durch oberflächlich anhaftendes oder mikroskopisch eingeschlossenes Wasser erklären läßt.

Der thermische Abbau erhärtet die angenommene Stöchiometrie. Beide Formen verhielten sich dabei sehr ähnlich. Bis ca.  $160^\circ\text{C}$  ließ sich kein Gewichtsverlust beobachten (Abb. C5a). Die Zersetzung begann bei der farblosen Substanz schon bei etwas niedrigerer Temperatur verglichen mit den gelben Kristallen. Der Abbauvorgang, der bei ca.  $210^\circ\text{C}$  fast völlig beendet war, hinterließ in beiden Fällen eine hellgraue Substanz, die die Form der ursprünglichen Kristalle beibehalten hatte. Dieser feste Rückstand erwies sich als besonders duktil und nahm beim Reiben silbernen Glanz an. Eine Debye-Scherrer-Aufnahme zeigte in beiden Fällen ein einfaches Linienmuster, das sich kubisch indizieren ließ und gut mit dem des elementaren Silbers (A1-Typ) übereinstimmte.

Versuchsweise durchgeführte Drehkristallaufnahmen dieser Kristallpseudomorphosen zeigten keinerlei Hinweise auf einkristallinen Charakter oder Vorzugstextur, sondern waren als gute Pulveraufnahmen anzusprechen.

Es hatte sich also polykristallines Silber gebildet, das überraschend scharfe Beugungslinien hervorrief.

Der gesamte Gewichtsverlust betrug 34.6% für die gelben Kristalle und 34.1% für das Nebenprodukt.

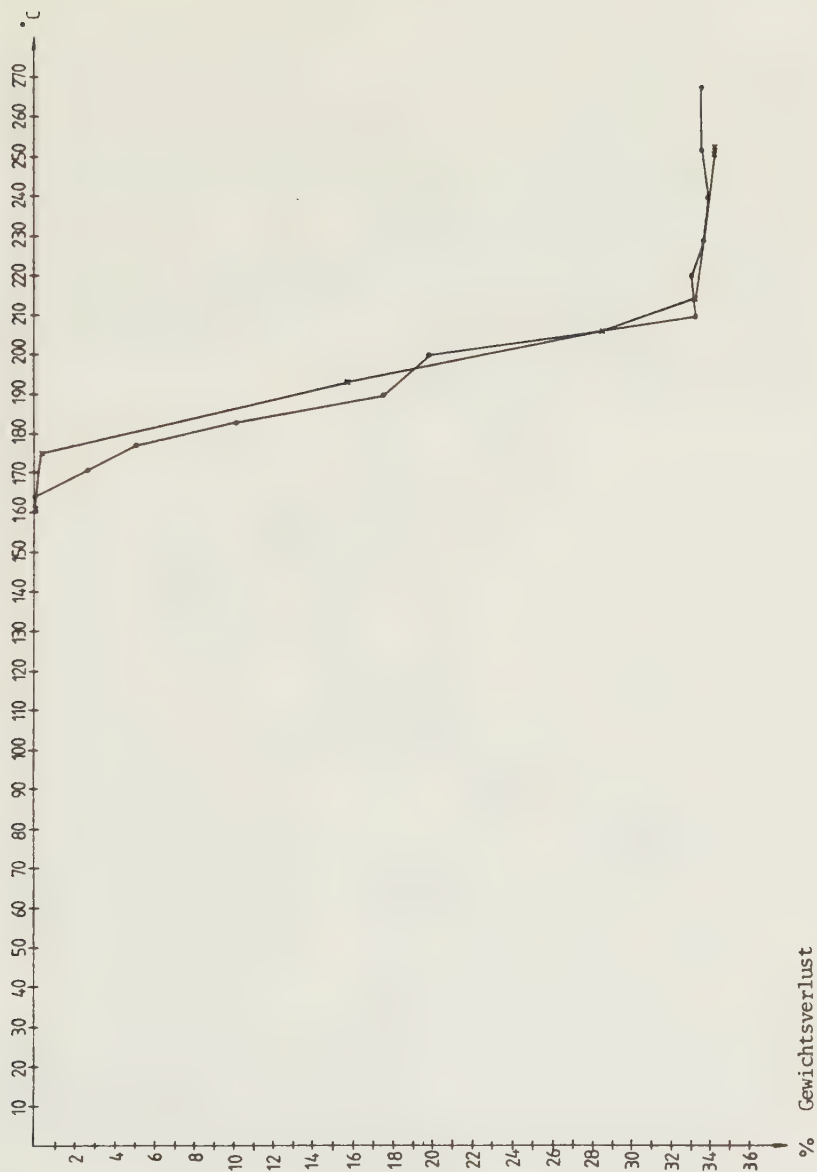


Abb. C5a Thermogravimetrischer Abbau von  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$   
(x=gelbe Form, o=farblose Form)

C.2.3. DTA

Auch die Thermogramme dieser beiden Substanzen waren sehr ähnlich. Bei 245°C setzte bei der farblosen Verbindung eine stark exotherme Reaktion ein, an die sich noch ein weiterer, scharfer, exothermer Reaktionspeak anschloß.

Wie beim thermischen Abbau im Trockenschrank setzte die exotherme Reaktion der gelben Kristalle bei etwas höherer Temperatur (251°C) ein. Der zweite, wesentlich kleinere Peak war auch hier bei 305°C zu finden. (Abb. C5b,c).

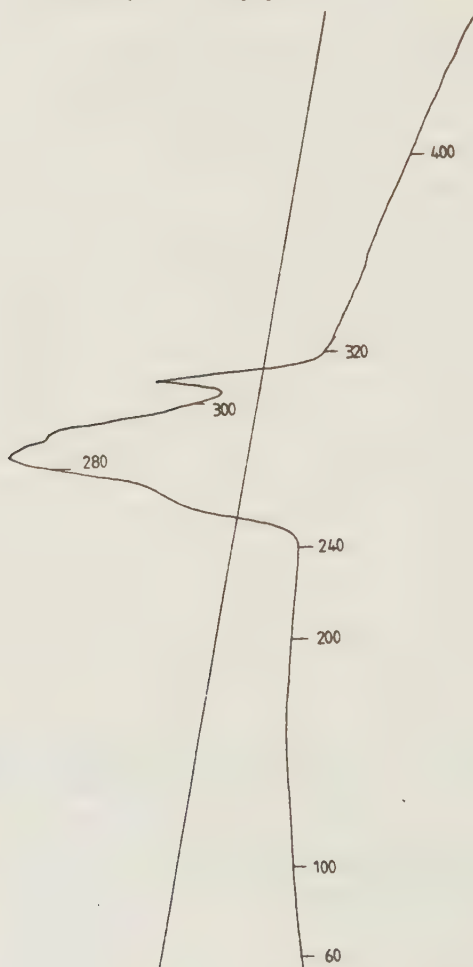


Abb. C5b  
Thermogramm des  
farblosen  $\text{As}_2\text{C}_4\text{O}_4$

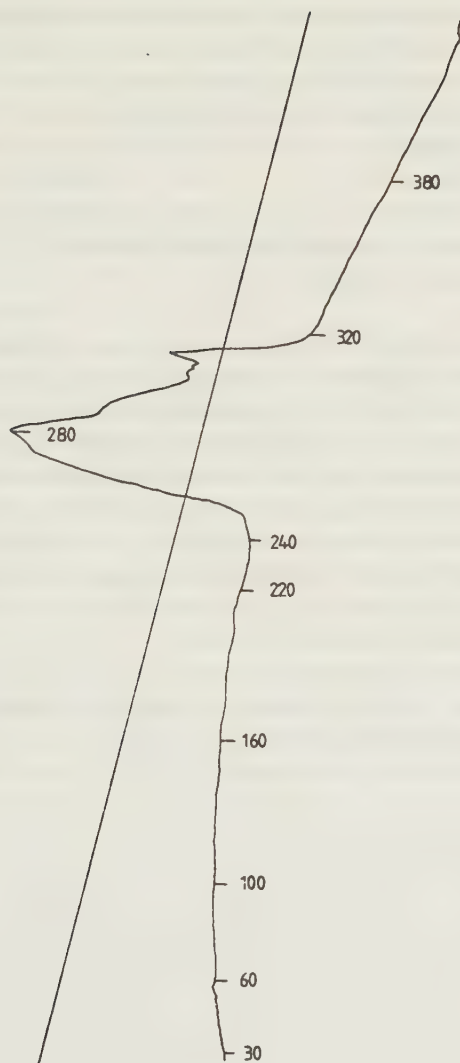


Abb. C5c Thermogramm des gelben  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$

#### C.2.4. Röntgenographische Charakterisierung

Unter der Stereolupe wurden für Einkristallaufnahmen geeignete gelbe Kristalle ausgelesen. Weißenbergaufnahmen zeigten, daß die Verbindung monoklin kristallisiert mit den Gitterkonstanten  $a=1982.4(2)$  pm,  $b=704.17(3)$  pm,  $\beta=102.116(9)^\circ$ ,  $c=751.1(1)$  pm. Die beobachteten systematischen Auslöschungen führten zu den Reflexionsbedingungen:

|     |     |                   |     |          |
|-----|-----|-------------------|-----|----------|
| für | hk1 | $h+k=2n$          | h00 | $(h=2n)$ |
|     | h01 | $l=2n$ ( $h=2n$ ) | Ok0 | $(k=2n)$ |
|     | hk0 | $(h+k=2n)$        | 001 | $(l=2n)$ |
|     | Ok1 | $(k=2n)$          |     |          |

Diese Reflexionsbedingungen entsprechen einer c-zentrierten Zelle mit einer Gleitspiegelebene c senkrecht zur b-Achse, was mit den Raumgruppen Cc bzw. C2/c vereinbar ist. Da die morphologische Symmetrie der Kristalle nur eine Spiegelebene, jedoch keine dazu senkrecht stehende zweizählige Drehachse erkennen ließ, wurde die Raumgruppe Cc gewählt.

Außerdem war auf einer Drehkristallaufnahme, bei der um die c-Achse gedreht worden war, deutlich zu erkennen, daß alle Schichtlinien mit  $l \neq 2n$  im Durchschnitt Reflexe geringerer Intensität enthielten als Schichtlinien mit  $l=2n$ .

Die durchschnittlich geringere Intensität der Schichtlinien mit  $l \neq 2n$  kann mit der Annahme erklärt werden, daß Atome, die einen wesentlichen Streubeitrag liefern, sich nach  $1/2$  c wiederholen.

#### C.2.5. Strukturbestimmung

Ein Kristall wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. Siemens vermessen. Es wurden im Bereich  $\theta < 33^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ , Zr-Filter) 2404 Reflexe einer Halbkugel des reziproken Raumes gemessen, von denen 134 systematisch ausgelöscht waren.

Obwohl unter den gegebenen Umständen nicht mit spürbaren Effekten der anomalen Dispersion zu rechnen, und damit Friedels Gesetz

gültig war, zeigten die wenigen Meßwerte der h00-Serie mit  $|F| > 2.5 \sigma_F$  unter den hiernach symmetrieäquivalenten Reflexen starke Abweichungen, so daß sie als unzuverlässig betrachtet und für die Strukturbestimmung nicht herangezogen wurden. Ebenso wurden einige sehr starke Reflexe von der Strukturbestimmung ausgeschlossen, deren extrem hohe Zählraten im Vergleich zu den selbst bei Verwendung von Schwächungsfiltern sehr kurzen Meßzeiten keine zufriedenstellende Zählstatistik gewährleisten konnten.

Somit verblieben entsprechend der Punktgruppensymmetrie der Beugungseffekte 1186 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem Daten-R-Wert von 5.8%. 52 Reflexe mit  $|F| > 2.5 \sigma_F$  wurden als nicht beobachtet eingestuft.

Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur wurden durchgeführt. Für die Extinktionskorrektur wurde ein empirischer, isotroper Extinktionsparameter eingeführt in der Form  $|F_c| = |F| (1 - 0.0001x \cdot |F|^2 / \sin \theta)$  mit  $x = 0.00203$ .

Aus der pyknometrisch gemessenen Dichte, dem Molekulargewicht und dem gefundenen Elementarzellenvolumen errechnete sich die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu  $Z = 8$ .

Somit waren 16 Silberatome auf die einzige und vierzählige Punktgruppe der Raumgruppe Cc zu verteilen.

Die Aufklärung der Struktur gelang mittels Pattersonsynthese und Schweratommethode.

Die Lageparameter der Ag-Atome waren einer Pattersonsynthese zu entnehmen, die außer den trivialen Maxima einer c-zentrierten Zelle unter anderem nur zwei Erhebungen auf der Harkergeraden  $0 \leq y < 1/2$  erkennen ließ, die von der erwähnten Gleitspiegelebene c hervorgerufen wurden. Diese waren 1.)  $0 \ 0 \ 1/2$  und 2.)  $0 \ .37 \ 1/2$ . Weitere Maxima dieser Art waren nicht erkennbar, so mußte gefolgert werden, daß mehrere der insgesamt vier Silberlagen y-Parameter besitzen, deren Pattersoninterkombinationen mit sich selbst zu den genannten Werten entarten.

Das Maximum 1.) war etwas mehr als doppelt so hoch wie 2.). Nimmt man an, daß sowohl 1.) als auch 2.) durch je zwei verschiedene Silberlagen erzeugt werden, so verwundert dies nicht, da ja für 1.) der y-Parameter 0 sein muß und dadurch die Patter-

sonvektoren  $0\ 2y\ 1/2$  und  $0\ -2y\ 1/2$  zusammenfallen.

Die Strukturbestimmung enthüllte außerdem noch leichte Atome mit dem  $y$ -Parameter  $\approx 0$ , so daß die kleine Differenz zwischen den Werten  $1.)$  und  $2x2.)$  eine einleuchtende Erklärung fand. Weitere starke Pattersonpeaks konnten durch Interkombination verschiedener Ag-Lagen miteinander gedeutet werden. Da hier der Ursprung in  $x$  und  $z$  fließend ist, wurde Ag1 mit den Ortsparametern  $0\ 0\ 1/4$  versehen, Ag3 erhielt ebenfalls den  $y$ -Parameter 0.

Da Ag1 aufgrund der Gleitspiegelebene in der Elementarzelle in die dazu zentrosymmetrische Position  $0\ 0\ 3/4$  abgebildet wird, wäre in einer ersten Fouriersynthese, nur mit dieser Atomlage gerechnet, das Bild der gesuchten Struktur überlagert mit seinem zentrosymmetrischen Abbild zu sehen.

Das bedeutet, daß das zweite Ag-Atom, Ag3, gleichwertig auf eine der aus der Pattersoninterkombination  $1/3\ 1/2\ .62$  mit Ag1 erhaltene Punktlage  $.83\ 0\ .37$  bzw.  $.17\ 0\ .63$  gelegt werden darf. Damit wurde eines der überlagerten Bilder favorisiert, so daß eine Fouriersynthese bereits die Lagen Ag2 und Ag4 unzweifelhaft erkennen ließ.<sup>+)</sup>  Die Ag-Atome besetzen somit die Positionen Ag1  $0\ 0\ 1/4$ , Ag2  $.57\ .19\ .0$ , Ag3  $.83\ .0\ .37$ , Ag4  $.26\ .81\ .12$ . Eine Strukturfaktorrechnung mit vier Zyklen Least-Squares-Verfeinerung ergab mit der Besetzung der vier Silberlagen einen konventionellen R-Wert von ca. 28%.

Aufeinander folgende Differenzfouriersynthesen enthüllten die Positionen der leichten Atome und anisotropes Schwingungsverhalten der Metallatome.

Da eine versuchsweise anisotrope Verfeinerung der Temperaturparameter der leichten Atome nur eine geringfügige Verbesserung der R-Werte erbrachte, und die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren mit hohen  $esd$ 's belastet waren, wurden die leichten Atome nur isotrop verfeinert. Bei dem im Vergleich mit den Ag-Atomen bescheidenem Streubeitrag der Leichtatome könnte den Koeffizienten dieser anisotropen Temperaturfaktoren hier nur eine sehr eingeschränkte physikalische Relevanz zugesprochen werden. Die leichte Verbesserung der R-Werte mag auf die große Zahl weiterer variabler Parameter zurückgeführt werden.

---

<sup>+)</sup>  Im Falle ausreichend verwertbarer anomaler Dispersionseffekte kann zwischen den beiden Bildern unterschieden werden.

Tab. C14 Kristallographische Daten für gelbes  $\text{As}_2\text{C}_4\text{O}_4$

|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallform und<br>-abmessungen  | Platte Leiste<br>ca. 0.10 x 0.25 x 0.30 mm <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                  |
| Kristallsystem                    | monoklin                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Raumgruppe                        | Cc                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Reflexionsbedingungen             | hkl                      h+k=2n<br>h0l                      l=2n (h=2n)<br>hk0                      (h+k=2n)<br>Ok1                      (k=2n)<br>h00                      (h=2n)<br>Ok0                      (k=2n)<br>00l                      (l=2n) |
| Gitterkonstanten                  | a=1982.4(2) pm<br>b= 704.17(3) pm      { $\beta$ =102.116(9) <sup>0</sup><br>c= 751.1(1) pm      V=1025.1·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>                                                                                                                |
| Molekulargewicht                  | 327.78                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Dichte                            | $\rho_{\text{rö}}$ =4.25 g/cm <sup>3</sup> $\rho_{\text{exp}}$ =4.2 g/cm <sup>3</sup> (pyk.)                                                                                                                                                             |
| Formeleinheiten in der EZ         | Z=8                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Linearer Schwächungskoeff.        | 74.68 cm <sup>-1</sup> (MoK $\alpha$ )                                                                                                                                                                                                                   |
| $\theta$ -Bereich                 | $\theta < 33^0$                                                                                                                                                                                                                                          |
| Gemäß gültiger Laueklasse         | 1186                      (gemessen 2404)                                                                                                                                                                                                                |
| symmetrieunabhängige Reflexe      |                                                                                                                                                                                                                                                          |
| davon $ F  \leq 2.5 \sigma_{ F }$ | 52                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Daten-R-Wert                      | 5.8%                                                                                                                                                                                                                                                     |
| N/Np                              | 11.3                                                                                                                                                                                                                                                     |
| R-Werte                           | R=5.92%      R <sub>w</sub> =5.58%      R <sub>g</sub> =6.18%                                                                                                                                                                                            |
| Gewichtungsschema                 | w=k/( $\sigma_{ F }^2 + g \cdot  F ^2$ )<br>mit k=8.9392<br>g=0.0                                                                                                                                                                                        |
| Wellung der letzten               | +2.61/-1.81 e1·10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>                                                                                                                                                                                                         |
| Differenzfouriersynthese          |                                                                                                                                                                                                                                                          |

Tab. C15

Parameter für  $\text{As}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 

| Atom | x        | y         | z         | $u_{11}/u$ | $u_{22}$  | $u_{33}$  | $u_{23}$  | $u_{13}$   | $u_{12}$   |
|------|----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| As1  | .0000    | .0034(4)  | .2500     | .0341(14)  | .0522(12) | .0277(10) | .0047(8)  | -.0012(9)  | .0035(9)   |
| As2  | .5747(3) | .1850(5)  | .0021(5)  | .0259(7)   | .0805(13) | .0288(9)  | -.0082(9) | .0048(9)   | -.0288(11) |
| As3  | .8313(1) | .0061(4)  | .3659(2)  | .0324(15)  | .0455(10) | .0325(10) | -.0067(8) | -.0044(10) | -.0003(9)  |
| As4  | .2581(3) | .8098(4)  | .1167(5)  | .0259(7)   | .0662(11) | .0332(10) | .0015(9)  | .0019(10)  | -.0030(10) |
| O11  | .7758(7) | .1216(14) | .6056(13) | .0270(17)  |           |           |           |            |            |
| O12  | .6631(8) | .2390(13) | .2532(11) | .0256(16)  |           |           |           |            |            |
| O13  | .5653(7) | .4064(15) | .5228(14) | .0364(18)  |           |           |           |            |            |
| O14  | .6735(9) | .2195(14) | .8672(11) | .0316(17)  |           |           |           |            |            |
| O21  | .0264(8) | .5128(15) | .7316(15) | .0426(19)  |           |           |           |            |            |
| O22  | .9052(9) | .8200(12) | .5934(14) | .0349(18)  |           |           |           |            |            |
| O23  | .8102(8) | .5017(14) | .3639(13) | .0313(17)  |           |           |           |            |            |
| O24  | .9378(8) | .1889(12) | .4986(13) | .0282(17)  |           |           |           |            |            |
| C11  | .7172(7) | .1971(14) | .5804(12) | .0176(17)  |           |           |           |            |            |
| C12  | .6630(8) | .2374(15) | .4207(10) | .0228(18)  |           |           |           |            |            |
| C13  | .6234(7) | .3266(15) | .5423(12) | .0268(18)  |           |           |           |            |            |
| C14  | .6682(8) | .2335(15) | .6977(11) | .0229(18)  |           |           |           |            |            |
| C21  | .9643(8) | .5047(13) | .6465(16) | .0279(18)  |           |           |           |            |            |
| C22  | .9088(9) | .6408(12) | .5837(16) | .0360(19)  |           |           |           |            |            |
| C23  | .8670(8) | .4918(13) | .4774(16) | .0316(19)  |           |           |           |            |            |
| C24  | .9227(8) | .3559(12) | .5390(15) | .0259(18)  |           |           |           |            |            |

Die anisotropen Temperaturfaktoren beziehen

sich auf die Form:

$$\exp(-2\pi^2(u_{11}^2a^{*2} + \dots + 2u_{12}hka^*b^* + \dots))$$

## C.2.6. Strukturbeschreibung und Diskussion

### a) Die Koordination der Ag-Atome

Die Koordination der vier kristallographisch nicht äquivalenten Silberatome durch die Sauerstoffatome der Quadratanionen erfolgt in unterschiedlichen Weisen, die sich in zwei Gruppen unterteilen lassen. Für Ag1/3 kann von einem stark verzerrten Tetraeder gesprochen werden (Abb. C10), Ag2/4 jedoch ist näherungsweise quadratisch planar koordiniert (Abb. C9).

In beiden Ag-O-Tetraedern tritt jeweils ein im Vergleich mit den drei anderen deutlich kürzerer Ag-O-Abstand auf, der für Ag3-O11' nur etwa 222 pm mißt.

Die Ag(2n)-Koordinationssphäre besitzt in beiden Fällen einen sehr langen Ag-O-Abstand von ca. 260 pm. Die durchschnittlichen Bindungslängen für Ag-O reichen von 238 bis 244 pm und liegen damit nahe dem für vierfache Sauerstoffkoordination in anorganischen Verbindungen gefundenem Durchschnittswert von 242(±5) pm wie er der Literatur <sup>7)</sup> entnommen werden kann. (Tab.C17)

Die Atome Ag2, Ag4, O12, O14, O21, O21', O23 und O23' liegen annähernd in einer Ebene, die durch folgende Gleichung bestimmt wird:

$$9.7588x + 6.0862y - 0.0184z = 3.1845$$

Tab. C16 Abweichung der Atome von dieser Ebene (in pm)

|      |        |
|------|--------|
| Ag2  | -54.72 |
| Ag4  | 48.04  |
| O12  | -1.84  |
| O14  | 20.87  |
| O21  | 18.01  |
| O21' | 3.38   |
| O23  | -15.39 |
| O23' | -18.35 |

Es fällt hier auf, daß Ag2 deutlich in Richtung auf O13 ausgeLenkt ist (Ag2-O13 289.0(11)pm), während sich Ag4 in entgegengesetzter Richtung O11' genähert hat (Ag4-O11' 306.1(10)pm).

Tab. C17 Ag-O-Abstände und Bindungsordnung

|       |            |                  |              |
|-------|------------|------------------|--------------|
| in pm | Ag1-013    | 228.6(11)        |              |
|       | Ag1-022    | 235.2(13)        |              |
|       | Ag1-013'   | 243.3(11)        |              |
|       | Ag1-024    | <u>243.8(10)</u> |              |
|       | $\phi=238$ |                  | 0.93         |
|       | Ag1-024'   | 277.1(11)        | <u>+0.07</u> |
|       |            |                  | 1.00         |
|       | Ag3-011'   | 222.2(10)        |              |
|       | Ag3-022    | 239.4(11)        |              |
|       | Ag3-011    | 243.8(11)        |              |
|       | Ag3-024    | <u>249.5(12)</u> |              |
|       | $\phi=239$ |                  | 0.94         |
|       | Ag3-022'   | 301.6(13)        | <u>+0.04</u> |
|       |            |                  | 0.98         |
|       | Ag2-012    | 232.1(11)        |              |
|       | Ag2-021'   | 238.7(12)        |              |
|       | Ag2-014    | 239.9(16)        |              |
|       | Ag2-021    | <u>255.4(12)</u> |              |
|       | $\phi=242$ |                  | 0.84         |
|       | Ag2-024    | 285.0(14)        | <u>+0.06</u> |
|       | Ag2-013    | 289.0(11)        | <u>+0.05</u> |
|       |            |                  | 0.95         |
|       | Ag4-014    | 232.6(12)        |              |
|       | Ag4-023'   | 235.3(11)        |              |
|       | Ag4-012    | 237.8(14)        |              |
|       | Ag4-023    | <u>269.4(12)</u> |              |
|       | $\phi=244$ |                  | 0.83         |
|       | Ag4-011'   | 306.1(10)        | <u>+0.04</u> |
|       | Ag4-022    | 309.6(16)        | <u>+0.03</u> |
|       |            |                  | 0.90         |

Tab. C18 Bindungswinkel um Ag

| Zentralatom | Schenkelatome | Winkel (in Grad)               |
|-------------|---------------|--------------------------------|
| Ag1         | 013/022       | 148.07(39)                     |
|             | 022/024       | 71.65(34)                      |
|             | 024/013'      | 81.88(38)                      |
|             | 013/013'      | 114.97(39)                     |
|             | 013'/022      | 89.89(41)                      |
|             | 013/024       | 128.86(36) $\varnothing=105.9$ |
| Ag3         | 024/011       | 90.46(37)                      |
|             | 024/022       | 69.97(36)                      |
|             | 022/011'      | 121.48(36)                     |
|             | 011/011'      | 124.60(40)                     |
|             | 024/011'      | 141.39(38)                     |
|             | 022/011       | 87.64(39) $\varnothing=105.9$  |
| Ag2         | 012/021       | 82.35(40)                      |
|             | 021/021'      | 99.05(40)                      |
|             | 014/021'      | 84.79(41)                      |
|             | 014/012       | 77.44(41) $\varnothing=85.9$   |
| Ag4         | 023/023'      | 95.94(37)                      |
|             | 012/023'      | 92.08(41)                      |
|             | 012/014       | 77.75(43)                      |
|             | 014/023       | 83.40(40) $\varnothing=87.3$   |

(Gestrichene Bindungspartner gehen aus ungestrichenen durch Symmetrieoperation hervor.)

Kurze Ag-Ag-Abstände treten zwischen Ag1 und Ag2 mit 306.9(4) pm und zwischen Ag3 und Ag4 mit 300.7(4) pm auf. Sie sind damit um nur 6 bzw. 4% länger als im elementaren Silber (Al-Typ). Berechnet man nach der von Brown<sup>8)</sup> vorgeschlagenen, empirischen Formel die Bindungsordnung für die einzelnen Silberatome, so erhält man, wenn für Ag1/3 noch ein, für Ag2/4 jedoch zwei weitere Sauerstoffatome hinzugerechnet werden, die nicht der nächsten Koordinationssphäre angehören, Werte, die für Ag1 1.00, für Ag2 0.98 und für Ag3 0.95 betragen. Das Ergebnis für Ag4 (0.90) weicht um 10% von dem erwarteten Wert von 1.00 nach unten ab. (Tab. C17) Es ist allerdings zu beachten, daß vor allem für Ag2 und Ag4 außerdem noch relativ kurze Ag-C-Abstände auftreten. (Tab. C19) Inwieweit diese in die Diskussion der Bindungsordnung miteinbezogen werden müssen kann anhand einfacher empirischer Formeln nicht willkürfrei entschieden werden.

Tab. C19 Kürzeste Ag-C-Abstände (in pm)

|         |           |
|---------|-----------|
| Ag1-C13 | 317.8(11) |
| Ag1-C22 | 318.7(11) |
| Ag3-C11 | 311.9(10) |
| Ag3-C24 | 317.0(11) |
| Ag2-C21 | 295.8(13) |
| Ag2-C24 | 309.7(14) |
| Ag4-C23 | 294.2(13) |
| Ag4-C22 | 306.9(16) |

In diesem Zusammenhang erscheint bemerkenswert, daß für andere Silberverbindungen die nach der Brown'schen Formel errechneten Bindungsordnungen zum Teil wesentlich stärker von 1.00 abweichen als die hier erhaltenen Werte. Dies trifft besonders auf das von Hackert und Jacobson<sup>13)</sup> beschriebene  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  und die von Jansen<sup>14)</sup> untersuchten Alkalisilberoxide und Silbersilicate zu, während jedoch die nach Brown bestimmten Bindungsordnungen für die Si-O- bzw. die Cr-O-Koordination nur wenig von 4.00 bzw. 6.00 abweichen.

Die Abb. C6-C10 illustrieren den Inhalt der Elementarzelle unter verschiedenen Gesichtspunkten.

Abb. C6 zeigt die Verteilung der Quadratate in der Zelle, dabei fällt auf, daß QuI flach zur ac-Ebene geneigt ist, während QuII auf dieser fast senkrecht steht.

Wie schon festgestellt treten auch in der Umgebung der verschiedenen Ag-Atome bemerkenswerte Unterschiede auf.

Die tetraedrische Koordination der  $\text{Ag}_{1/3}$  ist in Abb. C10 dargestellt. Man erkennt sowohl für  $\text{Ag}_1$  als auch für  $\text{Ag}_3$  eine Kette von Tetraedern, die über gemeinsame Ecken verknüpft sind und in Richtung der c-Achse verlaufen. Diese beiden Ketten besitzen nun an jedem Tetraeder eine gemeinsame Kante und vereinigen sich zu einem Doppelstrang, dessen Tetraederpaare gegeneinander um die Verbindungslinie  $\text{Ag}_1\text{-Ag}_3$  verkippt sind.

Reiht man wie in Abb. C8 mehrere Elementarzellen in Richtung der b-Achse aneinander, so wird ein eigenartiger, wendeltreppen ähnlicher Verband erkennbar.

Hier sind  $\text{Ag}_1$  und  $\text{Ag}_3$  wechselseitig über die Diagonale 011-013 des QuI verbunden. Die Diagonale 022-024 des QuII jedoch verbindet in b-Richtung aufeinanderfolgende  $\text{Ag}_1$ -bzw.  $\text{Ag}_3$ -Atome untereinander.

Einen zweiten wendeltreppenartigen Strukturausschnitt bilden die  $\text{Ag}_{2/4}$  in Abb. C9. Auch hier erstreckt sich die Schraubungsrichtung entlang b. Die Diagonale 012-014 von QuI verbindet die verschiedenen Helices miteinander, ebenso treten 021 und 023, jedoch unterschiedlicher QuII, in die Koordination von  $\text{Ag}_{2/4}$  ein. Der eingangs beschriebene Tetraederdoppelstrang und die Diagonale 021-023 können nun als Verknüpfungsstellen zweier derart gekoppelter Schrauben betrachtet werden, die durch die Kristallsymmetrie ineinander abgebildet werden.

Somit erweist sich diese Verbindung als ein in allen drei Raumrichtungen polymerer Strukturverband.

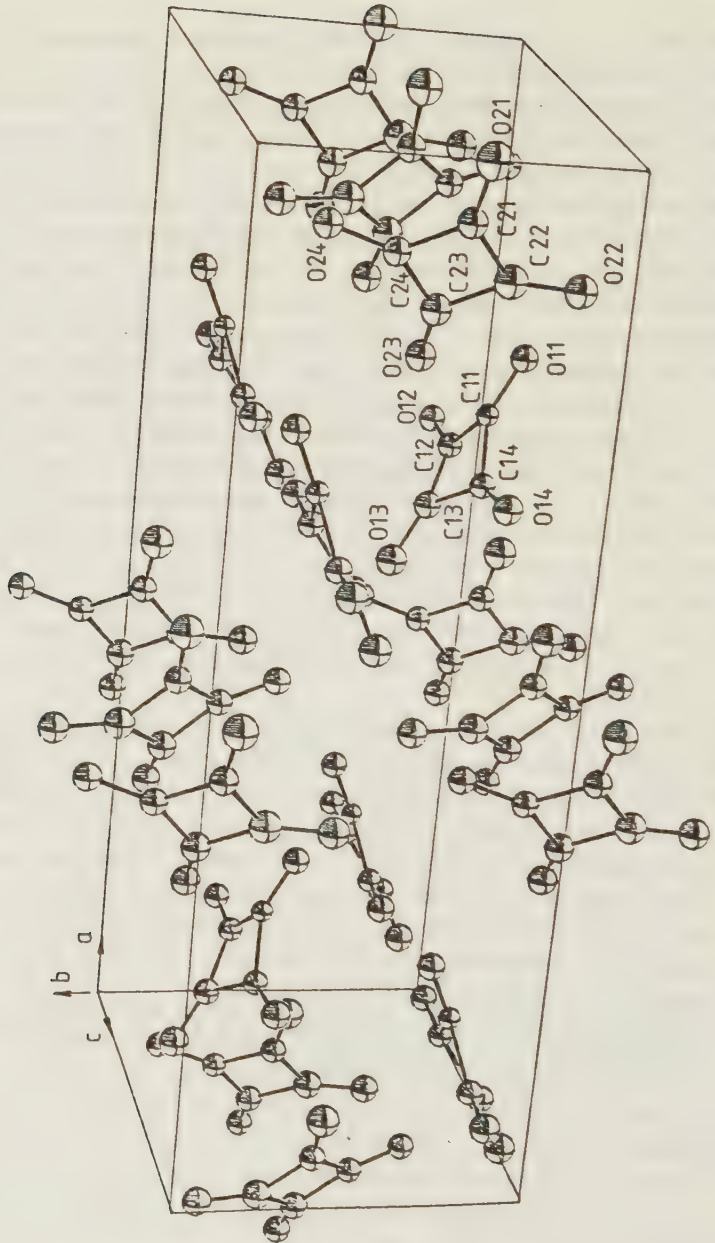


Abb. C6 Anordnung der Quadrate in der Elementarzelle

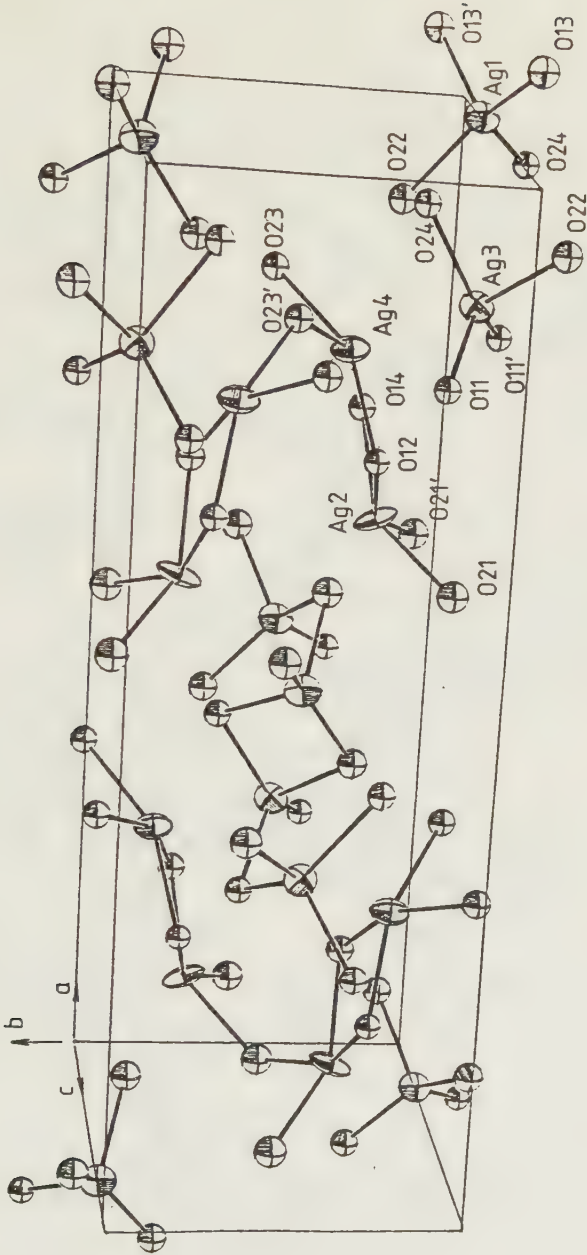


Abb. C7 Koordination der Silberatome

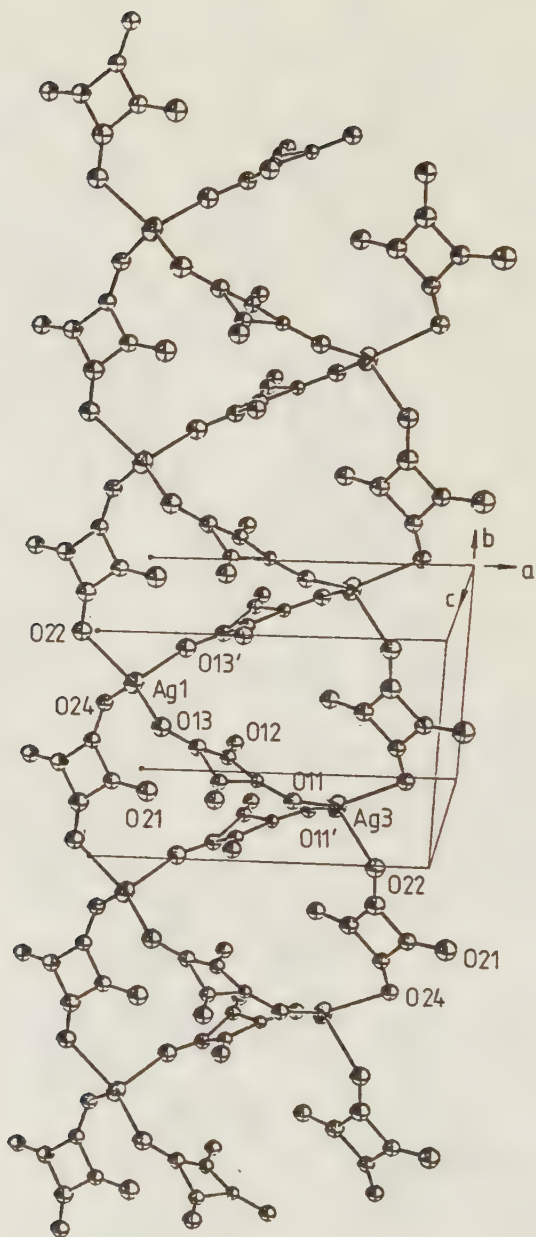


Abb. C8 "Wendeltreppe" 1. Art

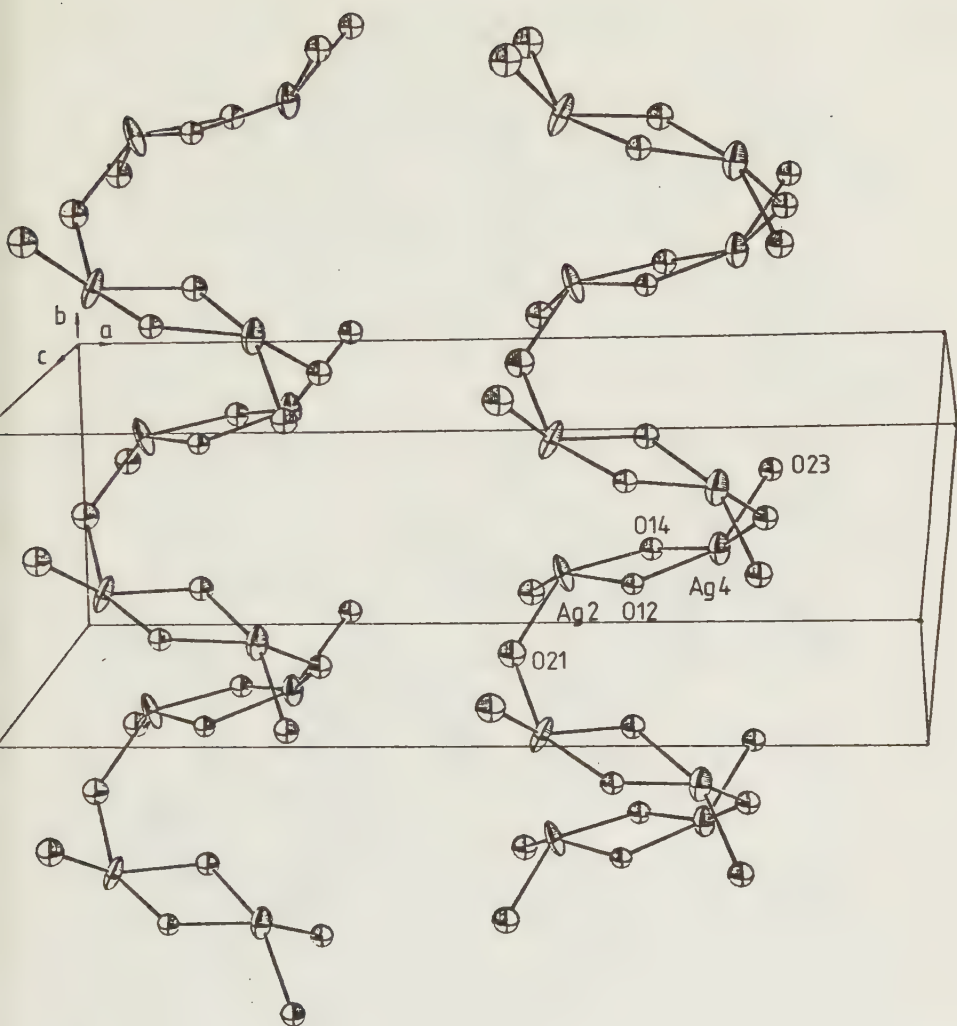


Abb. C9 "Wendeltreppe" 2. Art

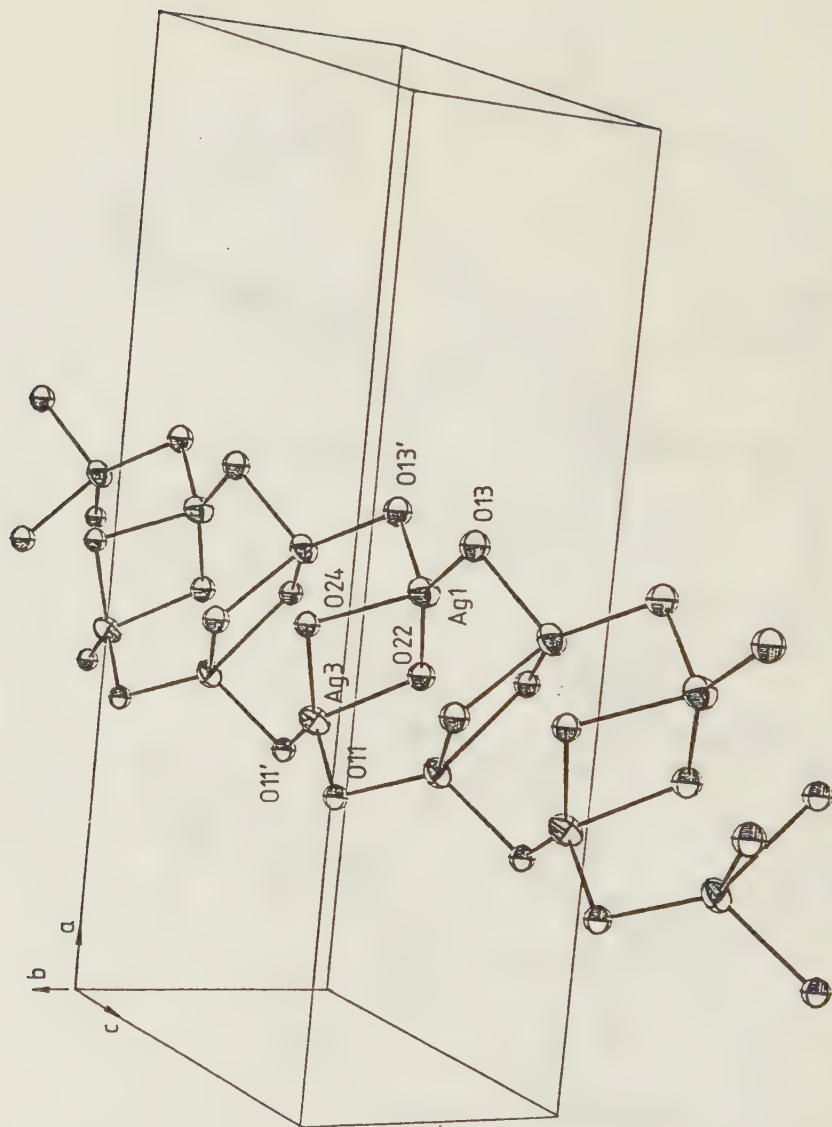


Abb. C10 Tetraederdoppelstrang des Ag1 und Ag3

## b) Die Quadratatanionen

Die für die beiden kristallographisch nicht äquivalenten Quadratatanionen gefundenen Bindungslängen sind trotz der niedrigen Kristallsymmetrie im Rahmen der Fehlergrenzen gleich. Größere Abweichungen von der idealen Quadratgeometrie treten nur in einigen Bindungswinkeln auf. (Tab. C20)

Näherungsweise läßt sich das Quadrat QuI als spiegelsymmetrisch bzgl. einer Ebene bezeichnen, die senkrecht auf dem Quadrat steht und durch die Linie O11-C11-C13-O13 bestimmt wird. Die Abweichung von der planaren Gestalt ist für beide Anionen von geringem Ausmaß.

QuI ist bisphenoidisch verzerrt, was einer Verdrillung um die gemeinsame Mittelsenkrechte zu den Kanten C11-C14 und C12-C13 gleichkommt.

QuII nimmt die Form einer flachen Schale mit gewelltem Rand an. Eine derartige Deformation wurde bereits von Riegler <sup>3)</sup> in dem kubischen  $(\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  gefunden, in dem zwei kristallographisch verschiedene Quadrataeinheiten vorkommen, von denen das schalenartig verformte allerdings wegen der höheren Symmetrie keine Wellung des Randes aufweist.

Die C-O- und C-C-Bindungslängen bewegen sich im mittleren Bereich zwischen den in verschiedenen Quadrataen ermittelten Werten, die in der Region von 123-128 pm für C-O und 144-148 pm für C-C liegen <sup>3;9)</sup>.

Die im Rahmen der experimentellen Genauigkeit gleich langen C-O- bzw. C-C-Bindungen in den jeweiligen Anionen deuten auf eine ausgeprägte Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems hin.

Die C-C-Bindung mißt etwas mehr als die Hälfte der Summe einer C-C-Einfach- und einer C=C-Doppelbindung (154 bzw. 134 pm) wie sie in der Literatur <sup>7)</sup> zu finden sind.

Der Wert für die C-O-Bindung entspricht demjenigen, der in gewissen zwitterionischen Molekülen wie z.B. DL-Serin auftritt und deutlich über 123 pm liegt, dem C-O-Abstand in Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und deren Estern.

Hinweise auf deutliche Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems erbrachte bereits die röntgenographische Untersuchung der freien, kristallinen Quadratsäure durch Semmingsen <sup>12)</sup>.

Dieser ermittelte Bindungslängen, die erheblich von dem für isolierte C=C-Doppelbindungen zu erwartenden Wert von 134 pm abwichen. Die C=C-Bindung war auf 141 pm aufgeweitet, während der C-C-Abstand auf 150 pm verkürzt war. Dazwischen lag der Bindungsabstand, der zwischen dem Enol- und dem Ketokohlenstoffatom beobachtet wurde (146 pm).

Die C-O-Bindungslänge am Enolkohlenstoff betrug hier 129 pm, in den Ketogruppen jedoch 123 pm. Semmingsen legte hier den Schluß nahe, daß die offenbar beträchtliche Konjugation, die den Bindungslängen zufolge höher ist als in Cyclobutendionen und verwandten Verbindungen, als Auswirkung starker H-Brückenbindungen gedeutet werden kann.

Tab. C20 Zur Geometrie der Quadratanionen

| Bindungslängen in pm |           | für QuI | für QuII |           |
|----------------------|-----------|---------|----------|-----------|
| C11-O11              | 125.5(16) |         | C21-O21  | 126.4(18) |
| C12-O12              | 125.9(12) |         | C22-O22  | 126.7(12) |
| C13-O13              | 126.2(16) |         | C23-O23  | 126.4(18) |
| C14-O14              | 125.9(12) |         | C24-O24  | 126.6(13) |
| C11-C12              | 146.0(14) |         | C21-C22  | 146.1(17) |
| C12-C13              | 146.5(16) |         | C22-C23  | 146.5(16) |
| C13-C14              | 146.5(14) |         | C23-C24  | 146.1(16) |
| C14-C11              | 146.5(16) |         | C24-C21  | 146.6(15) |

| Abweichung der Atome von Least-Squares Ebenen (in pm) |        |     |        |
|-------------------------------------------------------|--------|-----|--------|
| C11                                                   | 9.83   | C21 | 8.73   |
| C12                                                   | -11.81 | C22 | 7.83   |
| C13                                                   | 10.90  | C23 | 7.59   |
| C14                                                   | -8.91  | C24 | 7.48   |
| O11                                                   | 12.55  | O21 | -5.79  |
| O12                                                   | -11.23 | O22 | -10.08 |
| O13                                                   | 11.33  | O23 | -5.67  |
| O14                                                   | -12.66 | O24 | -10.08 |

Ebenengleichungen: QuI  $8.5845x + 6.3100y + 0.0329z = 7.3215$   
 QuII  $-11.3151x - 1.5905y + 6.6974z = -7.4715$

Winkel zwischen den Ebenennormalen:  $111.88^\circ$

Tab. C20 (Fortsetzung)

Bindungswinkel (in Grad)

| Zentralatom | Schenkelatome | Winkel       |
|-------------|---------------|--------------|
| C11         | O11/C12       | 134.76(98)   |
|             | O11/C14       | 133.88(92)   |
|             | C12/C14       | 89.24(90)    |
| C12         | O12/C11       | 131.88(1.32) |
|             | O12/C13       | 137.13(1.14) |
|             | C11/C13       | 88.24(70)    |
| C13         | O13/C12       | 135.56(94)   |
|             | O13/C14       | 132.66(1.02) |
|             | C12/C14       | 89.45(86)    |
| C14         | O14/C11       | 132.03(1.27) |
|             | O14/C13       | 138.48(1.28) |
|             | C11/C13       | 88.09(74)    |
| C21         | O21/C22       | 136.18(1.00) |
|             | O21/C24       | 133.34(1.05) |
|             | C22/C24       | 88.57(94)    |
| C22         | O22/C21       | 133.05(1.32) |
|             | O22/C23       | 135.42(1.27) |
|             | C21/C23       | 90.44(79)    |
| C23         | O23/C22       | 130.55(99)   |
|             | O23/C24       | 139.20(99)   |
|             | C22/C24       | 89.60(95)    |
| C24         | O24/C21       | 131.43(1.24) |
|             | O24/C23       | 137.18(1.14) |
|             | C21/C23       | 90.38(79)    |

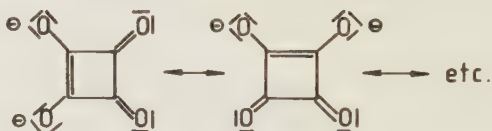
Tab. C 21 Bindungswinkel um die Sauerstoffatome

| Winkel in Grad |                                  | Schenkellänge in pm |
|----------------|----------------------------------|---------------------|
| C11-O11-Ag3    | 125.14 (78)                      | 125.5/222.2         |
| C11-O11-Ag3'   | 125.22 (72)                      | 125.5/243.8         |
| Ag3-O11-Ag3'   | 107.33 (45) $\varnothing=119.23$ | 222.2/243.8         |
| C12-O12-Ag2    | 130.66 (1.10)                    | 125.9/232.1         |
| C12-O12-Ag4    | 126.89 (1.02)                    | 125.9/237.8         |
| Ag2-O12-Ag4    | 102.43 (36) $\varnothing=119.99$ | 232.1/237.8         |
| C13-O13-Ag1    | 124.63 (78)                      | 126.2/228.6         |
| C13-O13-Ag1'   | 129.93 (77)                      | 126.2/243.3         |
| Ag1-O13-Ag1'   | 105.43 (44) $\varnothing=120.00$ | 228.6/243.3         |
| C14-O14-Ag4    | 133.34 (1.15)                    | 125.9/232.6         |
| C14-O14-Ag2    | 122.19 (1.12)                    | 125.9/239.9         |
| Ag4-O14-Ag2    | 101.65 (37) $\varnothing=119.06$ | 232.6/239.9         |
| C21-O21-Ag2    | 128.87 (92)                      | 126.4/238.7         |
| C21-O21-Ag2'   | 95.59 (78)                       | 126.4/255.4         |
| Ag2-O21-Ag2'   | 135.35 (60) $\varnothing=119.94$ | 238.7/255.4         |
| C22-O22-Ag1    | 120.44 (1.08)                    | 126.7/235.2         |
| C22-O22-Ag3    | 122.52 (91)                      | 126.7/239.4         |
| Ag1-O22-Ag3    | 111.87 (37) $\varnothing=118.28$ | 235.2/239.4         |
| C23-O23-Ag4    | 133.02 (86)                      | 126.4/235.3         |
| C23-O23-Ag4'   | 88.33 (72)                       | 126.4/269.4         |
| Ag4-O23-Ag4'   | 132.03 (60) $\varnothing=117.79$ | 235.3/269.4         |
| C24-O24-Ag1    | 115.91 (76)                      | 126.6/243.8         |
| C24-O24-Ag3    | 110.62 (72)                      | 126.6/249.5         |
| Ag1-O24-Ag3    | 105.72 (35) $\varnothing=110.75$ | 243.8/249.5         |

c) Betrachtungen zur Ladungsverteilung im Quadratatanion

Das Quadratatanion erstrebt zur Stabilisierung offensichtlich eine möglichst gleichmäßige Verteilung der beiden negativen Ladungen auf die vier Sauerstoffatome durch Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems.

Diese Mesomeriestabilisierung kann in mehreren Grenzformeln zum Ausdruck gebracht werden:



Dazu müssen allerdings gewisse bindungsschemische Voraussetzungen erfüllt sein.

- i) Die C- und O-Atome müssen  $sp^2$ -hybridisiert sein.
- ii) Die  $p_z$ -Orbitale müssen senkrecht zur Ebene des Quadratatanions stehen, um gute Überlappung zu erzielen.
- iii) Es dürfen keine weiteren Umstände auftreten, die zu einer Ladungsfixierung an einigen der O-Atome führen könnten.

Die Punkte i) und ii) bedürfen keiner speziellen Diskussion.

Aus Punkt iii) kann der Schluß gefolgert werden, daß Quadratatanionen Strukturen formen sollten, die zu möglichst gleichwertig koordinierten O-Atomen führen.

In dem hier behandelten Silberquadrat sind tatsächlich sämtliche O-Atome mit je zwei Silberatomen verbunden. Da hier ein erheblicher kovalenter Bindungsanteil unterstellt werden kann, und die Sauerstoffatome als  $sp^2$ -hybridisiert betrachtet werden müssen, sollten für die Winkel C-O-Ag und Ag-O-Ag Werte errechnet werden, die nahe bei  $120^\circ$  liegen. Diese Winkel sind in Tab. C21 zusammengestellt. Die einzelnen Werte weichen zum Teil deutlich von  $120^\circ$  ab, allerdings verfehlt der Durchschnittswert, abgesehen von O24, den Idealbetrag meist nur sehr wenig.

Die vorher gestellten Annahmen können also weitgehend als erfüllt angesehen werden.

Eine zusammenfassende Diskussion dieser und weiterer Aspekte, die sich im Hinblick auf ungleichmäßig von Metallionen koordinierte Quadratate ergeben, soll in einem abschließenden Kapitel nach der Behandlung der verschiedenen Strukturtypen im Abschnitt G erfolgen.

## D. Fehlgeordnete Verbindungen mit Zn und Cd

### D.1. Allgemeines

Fehlgeordnete Verbindungen erwecken nicht nur das Interesse des Kristallographen oder theoretisch orientierten Chemikers. Da sich diese Substanzen oft auch durch weitere reizvolle Eigenschaften auszeichnen, sind sie ebenso für den Praktiker von Interesse.

Beispielsweise eröffnen sich so Wege zur Darstellung nichtstöchiometrischer Verbindungen, zu Herstellung fester Ionenleiter oder zur Gewinnung von in Festkörperreaktionen besonders reaktiver Materialien.

Für das Verständnis und den möglichen Einsatz solcher Verbindungen ist natürlich die Kenntnis der Struktur eine wichtige Voraussetzung. Die Strukturaufklärung kann allerdings durch die Fehlordnungerscheinungen erheblich erschwert werden. Eine gemittelte Struktur kann jedoch die tatsächlichen Verhältnisse meist gut beschreiben.

Eine derartige fehlgeordnete Quadratatzverbindung, für die er die Formel  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  angab, war bereits Riegler<sup>3)</sup> aufgefallen. Aufgrund der erwähnten Probleme war es ihm jedoch nicht gelungen, ein zutreffendes Strukturmodell zu entwickeln.

Bei der Beschreibung der Eigenschaften der hier untersuchten fehlgeordneten Verbindungen sollen im folgenden zuerst die strukturellen Gegebenheiten diskutiert werden, da sie eine unerlässliche Voraussetzung zum Verständnis der elementaranalytischen Ergebnisse, der Mischkristallbildung sowie der Fehlordnungerscheinungen bilden.

### D.2. Darstellung

Die bereits von Riegler hergestellte Verbindung konnte aus folgendem Ansatz erhalten werden:

Es wurden 4 ml 1m  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 4 ml 2m  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  und 4 ml 0.1m  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. im Reagenzglas vermischt und sehr vorsichtig mit 4 ml

0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ -Lsg. überschichtet, um Durchmischung durch Konvektion zu vermeiden.

Nach einigen Tagen hatten sich in den verschlossenen Reagenzgläsern bereits Kristallaggrégate gebildet, die von der Flüssigkeitsoberfläche nach unten wuchsen und aus platten Leisten gebildet wurden, die zu radialstrahligen Büscheln verwachsen waren.

Die Kristalle waren von  $\{001\}$ -,  $\{110\}$ - und  $\{100\}$ -Flächen begrenzt. An größeren Kristallen konnten zusätzlich auch  $\{010\}$ -Flächen erkannt werden. Die  $\{001\}$ -Flächen waren parallel zur  $[010]$ -Richtung gestreift und durch linsenförmige Ätznarben aufgeraut.

Eine isotype, cadmiumhaltige Substanz konnte durch analoge Durchführung des obigen Ansatzes erhalten werden. Erniedrigung der  $\text{Cd}^{2+}$ -Konzentration in der Lsg. ergab Büschel aus langen, sehr feinen, faserigen Kristallen. Faserlängsachse war  $[010]$ .

Kristallnadeln mit relativ starkem Querschnitt entstanden in dem Ansatz : 4 ml 0.1m  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , 2 ml 1m  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2 ml 2m  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ , 4 ml 3m  $\text{NaCl}$  überschichtet mit 4 ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ .

Diese Kristalle waren offensichtlich von  $\{001\}$ -,  $\{100\}$ - und  $\{010\}$ -Flächen begrenzt.

Bei den Versuchen, die genannten Verbindungen auch durch Gelkristallisation herzustellen, bildete sich ein Produkt, das sich von den bekannten Substanzen unterschied.

Es traten dicke, plattenförmige Kristalle auf, die teils frei im Gel schwebten und teils ineinander verwachsen waren. Diese Platten waren wie die beiden anderen Spezies in Richtung der c-Achse am dünnsten und ließen sich ebenso wie diese leicht senkrecht der b-Achse spalten.

Die begrenzenden Flächen waren  $\{001\}$ ,  $\{101\}$  und  $\{011\}$ . Die  $\{001\}$ -Flächen zeigten auffällige Ätzfiguren, die Rauten glichen, deren Spitzen senkrecht zu deren längsten Achse gekappt waren.

Die Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser war schwach. Von den beiden erst genannten Substanzen war die Cd-Verbindung in  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlöslich, die Zn-Verbindung löste sich leichter.

Im Kieselgel bildeten sich außerdem radialstrahlige Kristallbüschel, die aus leistenförmigen Kristallen aufgebaut waren.

Die Pulveraufnahme dieser Substanz konnte wie die der bereits aus wssrg. Lsg. gewonnenen Phase indiziert werden. Diese Pulveraufnahme unterschied sich jedoch von der der beschriebenen Platten merklich.

Bis zur Diskussion der analytischen Ergebnisse soll die von Riegler ausgegebene Formel  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  für die erstgenannten Kristalle verwendet werden. Das Gelprodukt wies einen erheblich höheren Cd-Gehalt auf als die aus Lsg. erhaltene Verbindung, daher soll es zunächst als das "cadmiumreiche Quadratrat" bezeichnet werden.

### D. 3. Analytische Ergebnisse

Tab. D1

|       | gef.        | ber. für $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | (in %)             |
|-------|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Cd    | 24.96-26.25 | 22.91                                                                             | (komplexometrisch) |
| C     | 18.03-19.40 | 19.59                                                                             |                    |
| H     | 1.94-2.42   | 2.47                                                                              |                    |
| <hr/> |             |                                                                                   |                    |
|       |             | für $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$      |                    |
| Zn    | 15.22-16.12 | 14.74                                                                             | (komplexometrisch) |
| C     | 19.98-21.12 | 21.66                                                                             |                    |
| H     | 2.62-3.02   | 2.73                                                                              |                    |

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, stimmen die analytisch gefundenen Elementgehalte mit den für die Formel  $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  berechneten Werten keineswegs gut überein.

Auffallend ist außerdem die ziemlich große Schwankungsbreite, die nur schwer durch experimentelle Fehlerstreuung erklärt werden kann. Weiterhin ist zu bemerken, daß die Metametallgehalte zu hoch, die Kohlenstoffanteile aber zu klein ausfielen. Beim Wasserstoffgehalt der Cd-Verbindung war diese Tendenz ebenfalls ersichtlich, bei der Zn-Verbindung wurde jedoch auch mehr H als berechnet gefunden.

Trotz dieser im letzteren Fall gegenläufigen Tendenz, scheinen die analytischen Befunde auf ein durch erhöhten Metametallgehalt vergrößertes Molekulargewicht hinzudeuten.

Die schwankenden Metametallanteile lassen außerdem die Annahme zu, daß diese Verbindungen keine feste Stöchiometrie besitzen, sondern in ihrer Zusammensetzung innerhalb einer gewissen Phasenbreite variieren können. (Vgl. D.7f)

D.4.      Thermischer Abbau und  
            Differentialthermoanalyse

Riegler fand beim thermischen Abbau der Zn-Verbindung heraus, daß sich im Bereich zwischen 100 und 107°C eine beachtliche Menge Wasser abspalten ließ, die vier Molekülen pro Formeleinheit entsprachen. Erst über 160°C wurde auch der restliche Wasseranteil entfernt.

Die von mir aufgenommenen Abbaukurven der Zn- wie auch der Cd-Verbindung sind mit den Riegler'schen Ergebnissen nicht vereinbar. Zwar entspricht die gesamte Gewichtsabnahme in beiden Fällen etwa 6 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit, jedoch konnte die erwähnte Hydratstufe nicht erkannt werden. Das gesamte Wasser wurde offenbar in einem Schritt abgegeben. Bei der Cd-Verbindung setzte die Entwässerung bei geringfügig niedrigerer Temperatur ein als im Zn-Fall. (Abb. D1a,b)

Die Cd-Verbindung wurde auch in der Differentialthermoanalyse untersucht. Dem Thermogramm war als auffälligste Änderung bei 151°C ein scharfer, endothermer Peak zu entnehmen. Bereits bei ca. 85°C war ein sehr breiter, endothermer Ausschlag sichtbar, der jedoch nur eine geringe Enthalpieänderung anzeigte. Bei etwa 360°C trat noch eine schwache, exotherme Veränderung auf, an die sich eine stärker endotherme anschloß. Ab 410°C zeigte sich ein sehr breiter, kräftig endothermer Umwandlungspeak. (Abb. D1c)

Der DTA-Rückstand war von brauner Farbe, und eine Debye-Scherrer-Aufnahme dieses Produkts lieferte ein einfaches, linienarmes Muster.

Der Aufnahme waren zwei unterschiedliche Reflexserien zu entnehmen, die in der Tab. D2 mit römischen bzw. arabischen Ziffern numeriert sind.

Die römische Serie war von sehr schwacher Intensität, die arabisch nummerierte jedoch sehr intensiv.

Die erstere konnte unter Vernachlässigung des Reflexes Nr. V gut kubisch primitiv mit  $a=646$  pm indiziert werden. Die stärkere Serie stimmte gut mit dem Pulverdiagramm des CdO (Fm3m) überein. Die Gitterkonstante war hier 470 pm, was mit der Literaturangabe von 468-470 pm ohne weiteres vereinbar war. <sup>41)</sup>

Tab. D2 Debye-Scherrer-Aufnahme des DTA-Rückstandes

| Nr.  | Int. | d in pm | hkl    |
|------|------|---------|--------|
| I.   | ss   | 649     | 100    |
| II.  | s    | 455     | 110    |
| III. | ss   | 369     | 111    |
| IV.  | ss   | 324     | 200    |
| V.   | ss   | 296     | (210?) |
| VI.  | s    | 263     | 211    |

Pulverdiagramm des CdO <sup>47)</sup>

|    |     |     |     | d in pm | Int. |
|----|-----|-----|-----|---------|------|
| 1. | sst | 272 | 111 | 271.2   | 100  |
| 2. | sst | 234 | 200 | 234.9   | 88   |
| 3. | st  | 166 | 220 | 166.1   | 43   |
| 4. | st  | 142 | 311 | 141.6   | 28   |
| 5. | m   | 136 | 222 | 135.5   | 13   |
| 6. | s   | 117 | 400 | 117.4   | 5    |

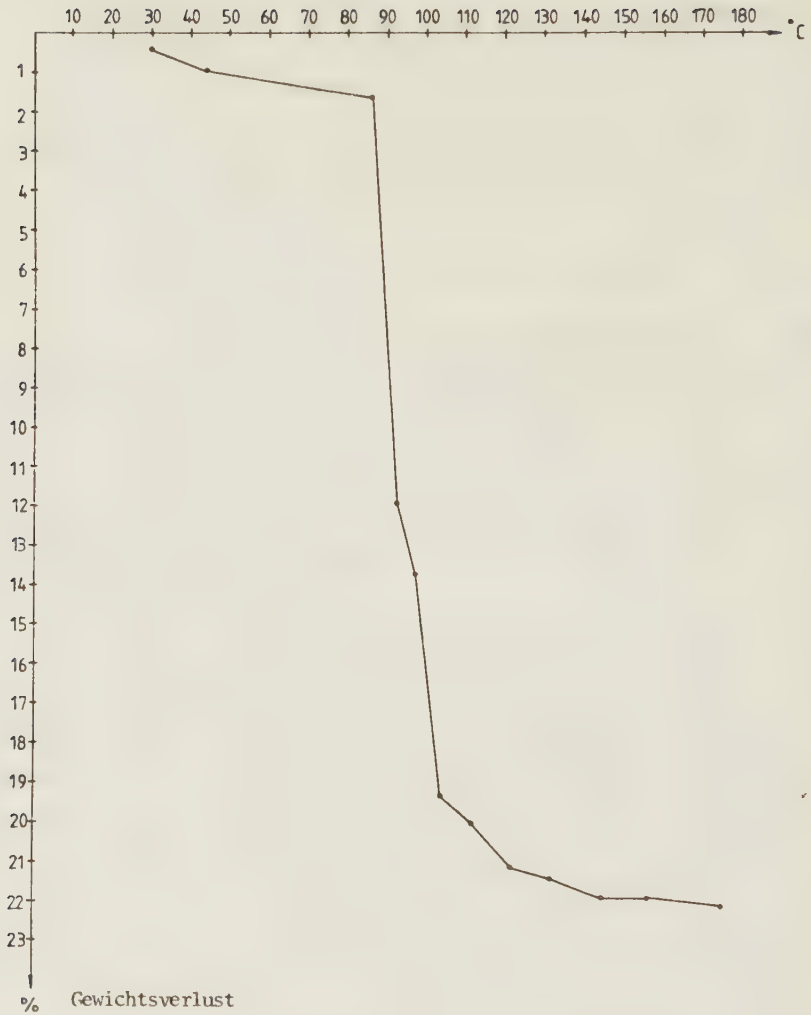


Abb. D1a Thermogravimetrischer Abbau des  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

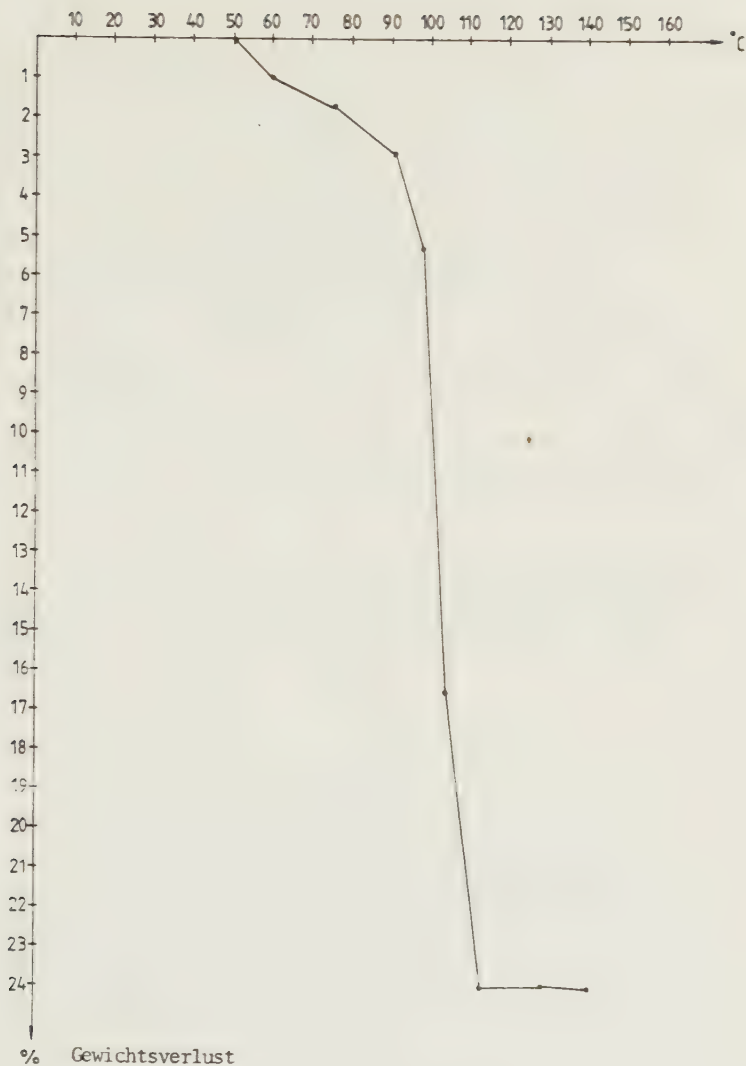


Abb. D1b Thermogravimetrischer Abbau des  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

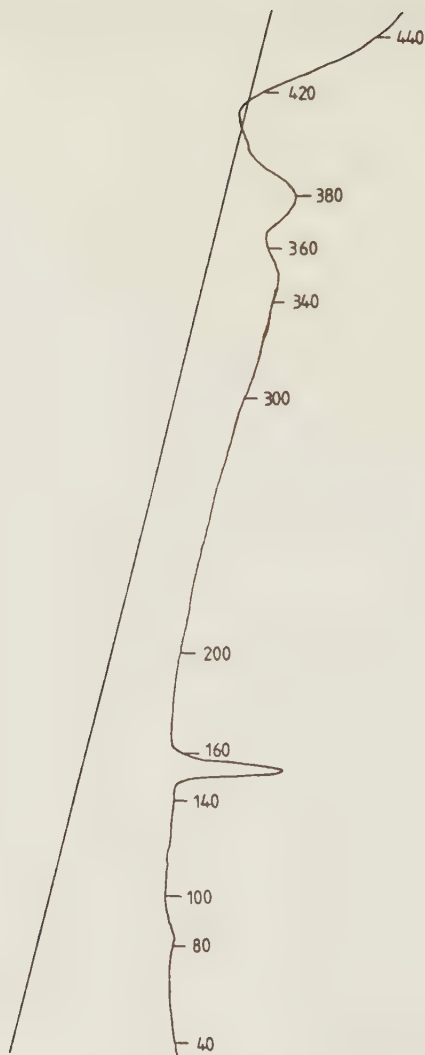


Abb. D1c Thermogramm des  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

#### D.5. Röntgenographische Charakterisierung

Aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurden die unverfeinerten Gitterkonstanten und die Lauesymmetrie ermittelt. Die Weissenbergaufnahmen zeigten in allen Schichten für alle drei Verbindungen drei aufeinander senkrecht stehende Spiegelebenen, was für das orthorhombische Kristallsystem sprach.

Auf den Weissenbergaufnahmen waren systematische Auslöschungen zu erkennen. Für die aus wssrg. Lsg. hergestellten Kristalle wurden folgende Reflexionsbedingungen beobachtet:

$h0l \quad l=2n \quad 00l \quad (l=2n)$ ; für das cadmiumreiche Präparat jedoch:  
 $h0l \quad h+l=2n \quad h00 \quad (h=2n) \quad 00l \quad (l=2n)$ .

Diese Reflexionsbedingungen zeigen die Raumgruppen  $Pmc2_1$ ,  $P2cm$  und  $Pmcm$  bzw.  $Pmn2_1$  und  $Pmnm$ .

Verfeinerte Gitterkonstanten wurden durch Vermessen der Einkristalle an einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens bestimmt.

Gittermetrik:

|                                |                                                                          |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$ | $a=775.0(4) \text{ pm}, b=349.33(2) \text{ pm}, c=2576.5(3) \text{ pm}$  |
| $Na_2Cd(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$ | $a=789.01(8) \text{ pm}, b=356.66(3) \text{ pm}, c=2586.9(6) \text{ pm}$ |
| cadmiumreiches<br>Präparat     | $a=786.1(2) \text{ pm}, b=355.24(5) \text{ pm}, c=2783.4(5) \text{ pm}$  |

#### D. 6. Strukturbestimmung

Die für die verschiedenen Verbindungen gültigen kristallographischen Daten sind in den Tab. D4/D6 zusammengefaßt.

In allen Fällen wurden die Reflexe  $hkl$  und  $\bar{h}kl$  gemessen.

Bei der Ermittlung der Lageparameter wurde von der Überlegung ausgegangen, daß die Quadratanionen in der Raumgruppe  $Pmc2_1$  aufgrund der Zellabmessungen nur sinnvoll senkrecht zur Spiegelebene  $m$  angeordnet sein könnten, die parallel zur  $bc$ -Ebene verläuft.

Dies würde für die Anionen wenigstens die Punktgruppensymmetrie  $C_s$  erfordern, die nach früheren Ergebnissen zu schließen sicher vorliegen könnte.

Für die schweren Metallionen sollten zweckmäßig zweizählige Lagen in Frage kommen. Dadurch könnte erreicht werden, daß diese Kationen oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert werden. Die Spitzen des Oktaeders in Richtung seiner vierzähligen Achse entlang  $z$  könnten dabei von Sauerstoffatomen des Quadratanions gebildet werden, während sich die Äquatorebene des Oktaeders aus Wassermolekülen in speziellen Lagen zusammensetzt. Damit würde der kürzeste Metall-Metallabstand die Länge der  $b$ -Achse betragen, was aus chemischen Gesichtspunkten ohne weiteres möglich erschien.

In der die gleichen systematischen Auslöschungen zeigenden Raumgruppe  $Pmcm$  läßt sich bei den gegebenen Achslängen das Zentrum eines Quadratanions nur auf den Schnittpunkt der beiden Spiegelebenen  $m$  setzen. Da hier jedoch für die schweren Metallatome wiederum nur zweizählige Punktlagen in Frage kommen sollten, wäre eine plausible Koordination dieser Ionen nicht möglich. Ähnliche Überlegungen ließen auch die Raumgruppe  $P2cm$  unwahrscheinlich erscheinen, da auch hier eine Spiegelebene  $m$  senkrecht zur Translationsrichtung der Gleitspiegelebene existiert.

Die gleichen Argumente gelten auch für die cadmiumreiche Verbindung, die sich in den Zellabmessungen nur wenig von den beiden anderen Substanzen unterschied und in einem eigenen Abschnitt ausführlich besprochen werden soll. (S. D.10.)

Im folgenden wird nur die Strukturbestimmung des  $Na_2Cd(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$  näher diskutiert, da sich für die isotype Verbindung  $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$  keine neuen Gesichtspunkte ergeben.

Die vorausgesetzten Annahmen konnten im Verlauf der Strukturanalyse bestätigt werden und stehen in Übereinstimmung mit der zunächst berechneten Pattersonsynthese.

Aus ihr ließen sich die Lageparameter der schweren Atome ermitteln. Ebenso konnten als weitere starke Erhebungen, wie erwartet, die durch die oktaedrische Koordination der Metallionen erzeugten Metall-O-Vektoren erkannt werden.

Die nach dem Ursprungsmaximum höchsten Peaks der dreidimensionalen Pattersonsynthese sind Erhebungen auf fünf Geraden und einer Ebene.

Tab. D3

| Pattersonmaximum |       |       |       | Interpretation       | Kombination der |
|------------------|-------|-------|-------|----------------------|-----------------|
| Nr.              |       | uvw   |       | u.a.                 | Punktlagen      |
| (1)              | 0     | .3021 | .5    | Cd1/Cd1, Cd2/Cd2     | 2a/2a, 2b/2b    |
| (2)              | .5    | 0     | .3571 | Cd1/Cd2              | 2a/2b           |
| (3)              | .2967 | 0     | 0     | Cd1/01a, Cd2/04a     | 2a/4c, 2b/4c    |
| (4)              | 0     | .5    | .0606 | Cd1/02a,b; Cd2/05a,b | 2a/2a           |
| (5)              | .5    | .5    | .6989 | Cd1/05a,b; Cd2/02a,b | 2a/2b           |
| (6a)             | .5    | .2948 | .8571 | Cd1/Cd2              | 2a/2b           |
| (6b)             | .5    | .7047 | .8570 | "                    | "               |

Die Raumgruppe  $Pmc2_1$  besitzt eine allg. vierzählige Punktlage (4c) und zwei zweizählige spezielle Punktlagen (2a und 2b).

Das erste und zweite nichttriviale Pattersonmaximum waren fast gleich hoch und ließen sich als Interkombination der Punktlagen 2a mit 2a bzw. 2b mit 2b für (1), sowie 2a mit 2b für (2) deuten. Mit der Annahme Cd in die speziellen Punktlagen zu setzen und beiden den gleichen  $y$ -Parameter zu geben, konnte eine befriedigende Interpretation gefunden werden.

Da sich in der Elementarzelle nur zwei Formeleinheiten befanden, war damit klar, daß diese Lagen von Metametalatomen statistisch unterbesetzt sein mußten, was aufgrund der Fehlordnungerscheinungen, die im Abschnitt D.7.b und D.8.d beschrieben werden, nicht als außergewöhnlich empfunden werden mußte.

Im Maximum (1) fallen die Vektoren Cd1-Cd1 und Cd2-Cd2 zusammen. Die Interkombination 2a/2b ergibt abgesehen von den entsprechenden zentrosymmetrischen Rückvektoren drei Interkombinationstriplet unterschiedlicher Art und Höhe. Davon repräsentiert das höhere die Vektoren  $2b(.5, y_2, z_2) - 2a(0, y_1, z_1)$  sowie  $2b(.5, -y_2, .5+z_2) - 2a(0, -y_1, .5+z_1)$ , hingegen das nur halb so hohe den Vektor  $2b(.5, y_2, z_2) - 2a(0, -y_1, .5+z_1)$  und  $2b(.5, -y_2, .5+z_2) - 2b(0, -y_1, .5+z_1)$ . Ein für letztere Interkombination geeignet erscheinender Peak ließ sich im Maximum Nr. 6a,b finden.

In der Raumgruppe  $Pmc_2$  ist der Ursprung in  $z$  frei wählbar. Da  $x$  bereits durch die Anforderungen der speziellen Lage vorgegeben und  $z$  für Cd1 zu .25 gewählt wurde, mußte lediglich  $y$ , das für Cd1 und Cd2 annähernd den gleichen Wert besitzen mußte, aus  $v$  des 1. Pattersontripels errechnet werden.

$$v = \pm 2y \quad \pm 2y = .30 \quad y_1 = .35 \quad y_2 = .15$$

Die beiden  $y$ -Parameter sind einander äquivalent. Für die weiteren Rechnungen wurde  $y = .35$  verwendet.

Eine mit der Cd1-Lage 0 .35 .25 gerechnete Fouriersynthese ist zentrosymmetrisch phasiert und zeigt das Bild der restlichen Struktur überlagert mit seinem zentrosymmetrischen Abbild. Erst durch Hinzufügen weiterer, möglichst streukräftiger Atome eines Bildes wird dieses gegenüber seinem zentrosymmetrischen Abbild favorisiert, und die Fouriersynthese gewinnt an Klarheit. Dies wurde mit der Besetzung der Lage .5 .35 .60 durch Cd2 erzielt. (Falls ausreichende anomale Dispersionseffekte verwertet werden können, ist es prinzipiell möglich, zwischen den beiden Bildern zu unterscheiden.)

Die Lageparameter der übrigen Atome mit Ausnahme derer der H-Atome konnten durch aufeinander folgende Fourier- und Differenz-fouriersynthesen ermittelt werden.

In den Fouriersynthesen zeigten sich Erhebungen, die sich gut für die Besetzung mit Na auf der allg. Lage eigneten. Damit standen für sechs Metallatome in der Elementarzelle jedoch insgesamt acht Plätze zur Verfügung (2a, 2b und 4c), so daß angenommen werden mußte, daß entweder die Lagen 2a und 2b unterbesetzt und 4c voll aufgefüllt sind oder 4c unterbesetzt ist und die beiden zweizähligen Lagen gemeinsam durch Cd und Na belegt werden. Die zweite Möglichkeit erwies sich als überzeugender, da dadurch für Na eine oktaedrische Koordination mit nicht zu knappen Na-H<sub>2</sub>O-Abständen ermöglicht werden konnte.

Diesen Überlegungen entsprechend wurden nun auf die Lagen 2a und 2b Na-Atome verteilt und die Besetzungszahlen der Metallatome zur Verfeinerung freigegeben. Ferner wurde den zu Wassermolekülen gehörenden Atomen O3 und O6 erlaubt andere  $x$ -Parameter als 0.0 bzw. 0.5 einzunehmen. Dementsprechend mußten deren Lagebesetzungszahlen von 1 auf 1/2 erniedrigt werden.

Tab. D4 Kristallographische Daten für " $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "

|                                                |                                                                                                                                                                       |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallform und                               | Leiste                                                                                                                                                                |
| -abmessungen                                   | ca. $0.12 \times 0.35 \times 0.06 \text{ mm}^3$                                                                                                                       |
| Kristallsystem                                 | orthorhombisch                                                                                                                                                        |
| Raumgruppe                                     | $\text{Pmc}2_1$                                                                                                                                                       |
| Reflexionsbedingungen                          | h0l $l=2n$<br>00l $(l=2n)$                                                                                                                                            |
| Gitterkonstanten                               | a= $789.01(8) \text{ pm}$<br>b= $356.66(3) \text{ pm}$<br>c= $2586.9(6) \text{ pm}$<br>$V_{\text{EZ}} = 727.97 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$                               |
| Dichte                                         | $\rho_{\text{exp}} = 2.26 \text{ g/cm}^3$<br>(Schwebemethode, $\text{CHBr}_3/\text{Cyclohexan}$ )<br>$\rho_{\text{rö}} = 2.24 \text{ g/cm}^3$ (ber. für obige Formel) |
| Formeleinheiten in der EZ                      | 2                                                                                                                                                                     |
| linearer Schwächungskoeff.                     | ca. $16.5 \text{ cm}^{-1}$ (MoK $\alpha$ )                                                                                                                            |
| $\theta_{\text{max}}$                          | $35^\circ$ (MoK $\alpha$ , Zr-Filter)                                                                                                                                 |
| symmetrieunabhängige Reflexe                   | 1725 (gemessen 3676)                                                                                                                                                  |
| davon $ F  \geq 2.5 \sigma_{ F }$              | 220                                                                                                                                                                   |
| (002,004,006 wegen Extinktion nicht verwertet) |                                                                                                                                                                       |
| Daten-R-Wert                                   | 5.4%                                                                                                                                                                  |
| N/Np                                           | 10.8                                                                                                                                                                  |
| R-Werte                                        | $R = 5.46\%$ $R_w = 4.34\%$ $R_p = 4.99\%$                                                                                                                            |
| Gewichtungsschema                              | $w = k / (\sigma_{ F }^2 + g \cdot  F ^2)$<br>$k = 3.8677$ $g = 0.00001$                                                                                              |
| Wellung der letzten                            | $+1.80/-0.95 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$                                                                                                                 |
| Differenzfouriersynthese                       |                                                                                                                                                                       |

Tab. D5 Parameter für " $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ " (aus Isg.)

| Atom   | x         | y         | z         | $u_{11}$  | $u_{22}$  | $u_{33}$  | $u_{23}$   | $u_{13}$   | $u_{12}$   |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Cd1    | .0000     | .3487(7)  | .2500     | .0135(10) | .0147(14) | .0101(7)  | .0015(11)  | .0000      | .0000      |
| Na1    | .0000     | .3487(7)  | .2500     | .0135(10) | .0147(14) | .0101(7)  | .0015(11)  | .0000      | .0000      |
| Cd2    | .5000     | .3508(7)  | .60389(4) | .0190(9)  | .0211(12) | .0367(11) | .0067(10)  | .0000      | .0000      |
| Na2    | .5000     | .3508(7)  | .60389(4) | .0190(9)  | .0211(12) | .0367(11) | .0067(10)  | .0000      | .0000      |
| O1a    | .2976(9)  | .6427(34) | .7451(3)  | .0170(29) | .0345(56) | .0214(44) | .0087(44)  | -.0014(30) | -.0006(42) |
| O1b    | .2900(11) | .2495(32) | .8590(3)  | .0479(45) | .0393(63) | .0144(32) | .0082(32)  | .0041(33)  | .0030(45)  |
| O2a(W) | .0000     | .8722(36) | .1891(4)  | .0067(36) | .0540(73) | .0283(58) | -.0129(56) | .0000      | .0000      |
| O2b(W) | .0000     | .1635(57) | .8080(5)  | .0082(34) | .0347(64) | .0304(58) | .0128(52)  | .0000      | .0000      |
| O3 (W) | .9584(16) | .7700(29) | .9151(5)  | .0324(83) | .0247(46) | .0259(61) | -.0048(39) | .0052(48)  | -.0040(40) |
| O4a    | .2093(9)  | .6427(34) | .1078(3)  | .0215(31) | .0334(53) | .0297(49) | -.0082(51) | .0023(38)  | -.0044(43) |
| O4b    | .2030(8)  | .2504(27) | .9933(3)  | .0112(24) | .0299(50) | .0350(42) | -.0059(36) | .0064(27)  | .0005(30)  |
| O5a(W) | .5000     | .1478(37) | .0466(5)  | .0520(71) | .0160(50) | .0133(43) | .0039(43)  | .0000      | .0000      |
| O5b(W) | .5000     | .1540(32) | .1669(4)  | .0396(64) | .0250(48) | .0146(44) | -.0015(41) | .0000      | .0000      |
| O6 (W) | .4646(12) | .8246(33) | .9376(5)  | .0113(62) | .0295(45) | .0410(72) | -.0080(50) | .0062(42)  | -.0021(39) |
| C1a    | .4071(5)  | .5438(30) | .7777(3)  | .0461(53) | .0186(43) | .0120(35) | .0093(32)  | .0040(37)  | .0029(41)  |
| C1b    | .4064(5)  | .3526(31) | .8285(3)  | .0420(55) | .0123(44) | .0123(40) | .0045(37)  | .0048(39)  | -.0015(44) |
| C2a    | .0940(4)  | .5246(25) | .0779(3)  | .0020(22) | .0161(38) | .0276(43) | .0077(32)  | .0021(27)  | -.0013(27) |
| C2b    | .0940(5)  | .3649(32) | .0256(3)  | .0092(29) | .0262(57) | .0286(51) | .0069(46)  | -.0015(35) | -.0023(39) |
| Na3    | .2419(12) | .7672(10) | .9276(5)  | .0127(15) | .0270(20) | .0213(16) | -.0038(50) | .0002(12)  | -.0001(35) |

Lagebesetzungszahlen für Cd1 .4012(48), Na1 .5988(48), Cd2 .5892(54), Na2 .4108(54), Na3 .4805(57),  
O3 und O6 je .5000 (W=H<sub>2</sub>O)

Tab. D6 Kristallographische Daten für " $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "

|                                                  |                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallform und<br>-abmessungen                 | Leiste<br>ca. $0.5 \times 0.1 \times 0.01 \text{ mm}^3$                                                                                                          |
| Kristallsystem                                   | orthorhombisch                                                                                                                                                   |
| Raumgruppe                                       | $\text{Pmc}2_1$                                                                                                                                                  |
| Reflexionsbedingungen                            | $h0l \quad l=2n$<br>$00l \quad (l=2n)$                                                                                                                           |
| Gitterkonstanten                                 | $a = 775.0(4) \text{ pm}$<br>$b = 349.33(2) \text{ pm}$<br>$c = 2576.5(3) \text{ pm}$<br>$V_{\text{EZ}} = 697.53 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$                        |
| Dichte                                           | $\rho_{\text{exp}} = 2.09 \text{ g/cm}^3$<br>(Schwebemethode, $\text{CHBr}_3/\text{Cyclohexan}$ )<br>$\rho_{\text{rö}} = 2.11 \text{ g/cm}^3$ (für obige Formel) |
| Formeleinheiten in der EZ                        | 2                                                                                                                                                                |
| linearer Schwächungskoeff.                       | ca. $38.14 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{CuK}\alpha$ )                                                                                                               |
| $\theta_{\text{max}}$                            | $70^\circ$ ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-Filter)                                                                                                                     |
| symmetrieunabhängige Reflexe                     | 722 (gemessen 1589)                                                                                                                                              |
| davon $ F  \leq 2.5 \sigma_F$                    | 77                                                                                                                                                               |
| (002, 004, 006 wegen Extinktion nicht verwendet) |                                                                                                                                                                  |
| Daten-R-Wert                                     | 4.94%                                                                                                                                                            |
| N/Np                                             | 4.6                                                                                                                                                              |
| R-Werte                                          | $R = 7.88\% \quad R_w = 6.77\% \quad R_g = 7.57\%$                                                                                                               |
| Gewichtungsschema                                | $w = k / (\sigma_F^2 + g \cdot  F ^2)$<br>$k = 6.0533 \quad g = 0.00001$<br>$+ 0.69 / -1.33 \text{ e.l.} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$                          |
| Wellung der letzten                              |                                                                                                                                                                  |
| Differenzfouriersynthese                         |                                                                                                                                                                  |

Tab. D7

Parameter für " $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ " (aus Lsg.)

| Atom   | x         | y         | z         | $u_{11}$   | $u_{22}$   | $u_{33}$   | $u_{23}$    | $u_{13}$    | $u_{12}$    |
|--------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Zn1    | .0000     | .3476(21) | .2500     | .0212(36)  | .0158(45)  | .0319(41)  | .0010(32)   | .0000       | .0000       |
| Na1    | .0000     | .3476(21) | .2500     | .0212(36)  | .0158(45)  | .0319(41)  | .0010(32)   | .0000       | .0000       |
| Zn2    | .5000     | .3457(17) | .6051(1)  | .0219(32)  | .0149(40)  | .0363(38)  | .0044(30)   | .0000       | .0000       |
| Na2    | .5000     | .3457(17) | .6051(1)  | .0219(32)  | .0149(40)  | .0363(38)  | .0044(30)   | .0000       | .0000       |
| O1a    | .7069(20) | .6649(45) | .7423(7)  | .0349(63)  | .0320(71)  | .0482(70)  | -.0066(60)  | .0281(56)   | -.0082(56)  |
| O1b    | .7099(19) | .2832(44) | .8588(7)  | .0293(54)  | .0339(64)  | .0401(64)  | .0112(60)   | .0181(53)   | -.0026(57)  |
| O2a(W) | .0000     | .8991(35) | .1931(7)  | .0079(50)  | .0497(74)  | .0263(63)  | -.0171(58)  | .0000       | .0000       |
| O2b(W) | .0000     | .8567(68) | .3084(9)  | .0789(99)  | .0593(96)  | .0527(87)  | -.0072(86)  | .0000       | .0000       |
| O3 (W) | .0294(47) | .7828(57) | .9156(11) | .0671(125) | .0394(99)  | .0459(107) | -.0016(92)  | -.0285(123) | -.0197(117) |
| O4a    | .2124(16) | .6526(44) | .1105(7)  | .0433(68)  | .0390(75)  | .0450(68)  | -.0206(62)  | .0163(63)   | .0074(59)   |
| O4b    | .2078(19) | .2592(43) | .9966(7)  | .0439(66)  | .0303(67)  | .0607(80)  | .0005(64)   | .0374(62)   | .0015(58)   |
| O5a(W) | .5000     | .1667(54) | .0525(8)  | .0051(50)  | .0616(83)  | .0138(54)  | -.0083(64)  | .0000       | .0000       |
| O5b(W) | .5000     | .2069(44) | .1652(8)  | .0651(85)  | .0477(76)  | .0414(78)  | -.0156(66)  | .0000       | .0000       |
| O6 (W) | .4545(30) | .8343(61) | .9377(12) | .0461(126) | .0399(103) | .0564(120) | -.0090(105) | .0180(100)  | .0053(95)   |
| C1a    | .5948(6)  | .5489(51) | .7743(7)  | .0595(90)  | .0311(88)  | .0219(71)  | -.0051(74)  | .0053(73)   | .0127(79)   |
| C1b    | .5948(6)  | .3756(54) | .8261(7)  | .0419(80)  | .0150(81)  | .0320(75)  | -.0095(71)  | .0072(73)   | .0012(69)   |
| C2a    | .0948(6)  | .5508(57) | .0788(8)  | .0251(69)  | .0115(73)  | .0478(85)  | -.0045(72)  | .0036(70)   | -.0103(61)  |
| C2b    | .0948(6)  | .3768(56) | .0272(7)  | .0333(78)  | .0261(89)  | .0411(85)  | -.0099(75)  | .0124(73)   | -.0122(72)  |
| Na3    | .2457(30) | .7819(25) | .9273(13) | .0260(35)  | .0360(48)  | .0429(44)  | .0220(87)   | -.0014(35)  | .0074(84)   |

Lagebesetzungszahlen für Zn1 .3502(130), Na1 .6498(130), Zn2 .5294(134), Na2 .5294(134), Na3 .4554(71),

O3 und O6 je .5000

(W=H<sub>2</sub>O)

Diese Maßnahmen erbrachten eine signifikante Verbesserung der R-Werte. Schließlich wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt und verfeinert, wobei Cd1 und Na1 sowie Cd2 und Na2 mit den gleichen Temperaturparametern versehen wurden. Die Wellung der Differenzfouriersynthese erniedrigte sich schließlich bis auf geringe Werte ( $+1.80/-0.95 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$  Cd-Verb., Zn-Verb. :  $+0.69/-1.33 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ). Die Atomparameter der beiden Verbindungen sind aus den Tab. D5/D7 ersichtlich.

## D.7. Strukturbeschreibung und Diskussion

### a) Überblick

Die Kristallstruktur ist für die Cd-Verbindung in den Abb. D2-4 illustriert. Als charakteristisches Strukturmerkmal dieser Verbindung darf die aus Metallkation-Quadratatanion entstehende Kette bezeichnet werden, die sich in Richtung der a-Achse erstreckt; die Ebene der Quadrationen ist gegen die ac-Ebene geneigt (Abb. D2). In Bezug auf die an Cd gebundenen O-Atome des Quadrats handelt es sich um eine cis-Verknüpfung. Hinsichtlich der Metall-O-Okteder sind die Quadratsauerstoffatome transständig angeordnet. Jeweils zwei dieser Ketten (A mit B) sind über Metallionen der Lage 4c zu einem Band verknüpft,

Diese Ionen befinden sich in einer stark verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre, die aus zwei Wassermolekülen und den noch freien Quadratsauerstoffatomen gebildet wird, welche nicht der Koordination der Metallatome auf den Lagen 2a und 2b dienen.

Diese Atome befinden sich in der schon eingangs erwähnten verzerrt oktaedrischen Umgebung, die aus je zwei Wassermolekülen und je einem Quadrat-O-Atom besteht, wobei die Äquatorebene eines jeden Oktaeders mit der Spiegelebene m zusammenfällt.

Diese Oktaeder besitzen gemeinsame Kanten, so daß sich entlang b Stränge von kantenverknüpften Polyedern bilden. (Abb. D3)

Zwischen einigen Sauerstoffatomen treten Abstände auf, deren Länge auf das Vorhandensein zum Teil kräftiger Wasserstoffbrückenbindungen schließen läßt. Durch diese H-Brücken wird offenbar der Zusammenhalt verschiedener Bänder der beschriebenen Doppelketten gewährleistet.

Besonders auffällig ist, daß die Metallionen der Lage 4c diese nur etwa zur Hälfte besetzen, während sich der Rest der Na-Ionen zusammen mit den schwereren Metallionen auf den speziellen Lagen 2a und 2b befindet.

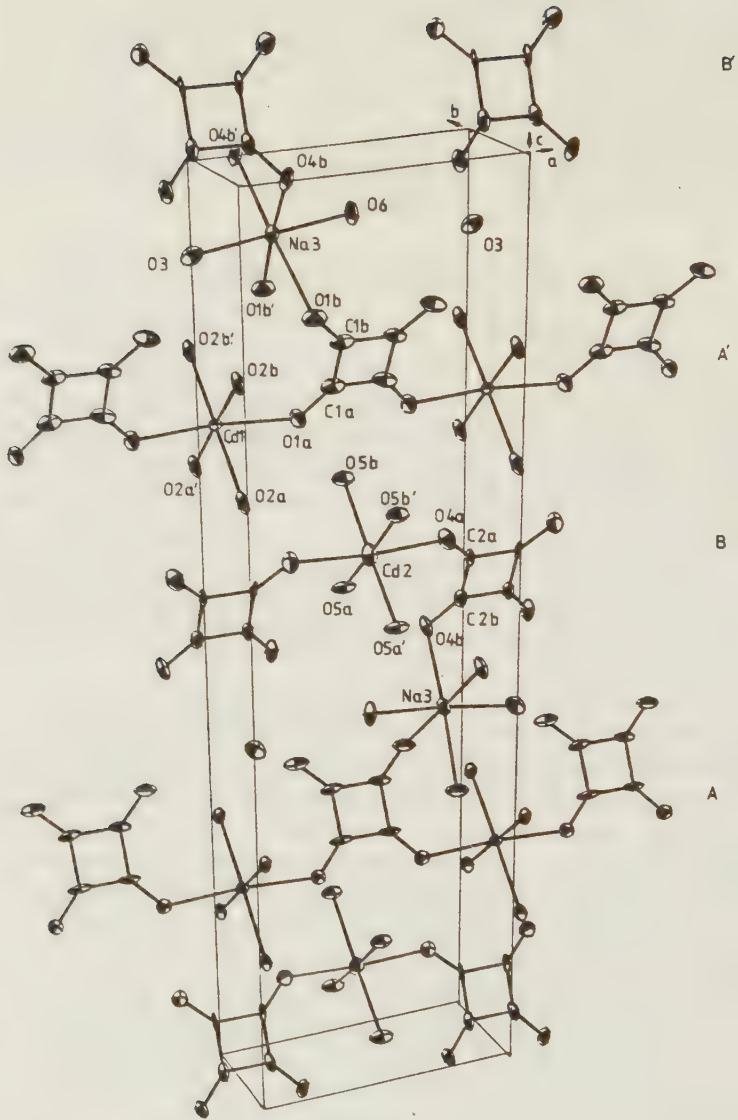


Abb. D2 Struktur des  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

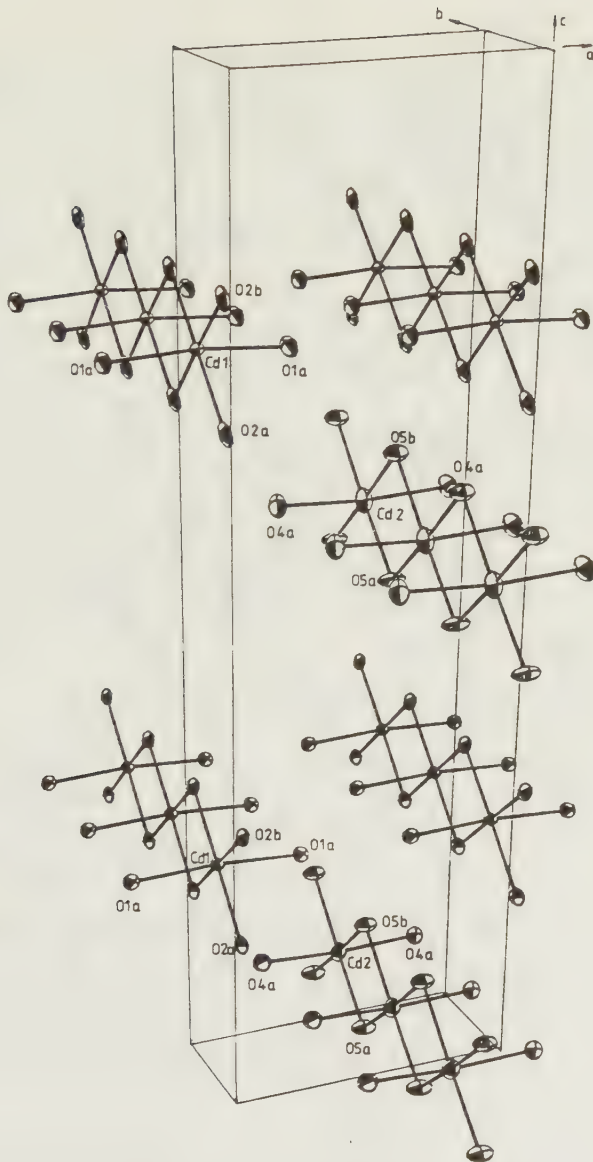


Abb. D3 Kantenverknüpfte Oktaeder um die Metallionen auf den spez. Lagen 2a und 2b

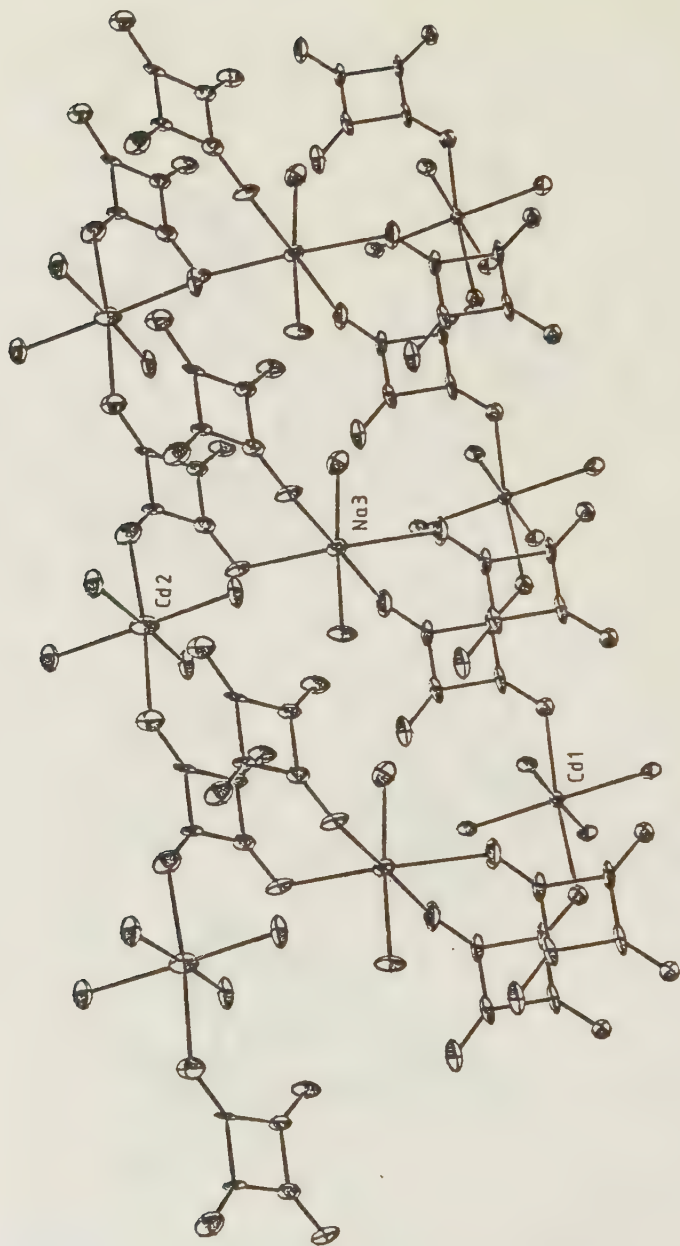


Abb. D4 Verknüpfung der Ketten durch die Na-Ionen auf der allg. Lage 4c

Da die Raumgruppensymmetrie nach den vorliegenden Befunden offenbar nicht verletzt ist, darf geschlossen werden, daß die Besetzung dieser Lagen statistisch erfolgt. Die gleiche Annahme muß auch auf die zur Koordinationssphäre des Na<sup>3</sup> zählenden Atome O<sub>3</sub> und O<sub>6</sub> angewendet werden, die formal allg. Lagen mit dem Besetzungsfaktor .5 belegen.

In idealisierter Weise müßten diese O-Atome auf den Spiegelebenen m liegen und die speziellen Lagen 2a und 2b besetzen. Da der senkrechte Abstand zwischen den Spiegelebenen jedoch nur a/2 mißt, wird der Raum für eine praktisch lineare Koordination O<sub>3</sub>-Na-O<sub>6</sub> klein.

Bildlich formuliert drückt das Na<sup>3</sup> diese beiden Koordinationspartner aus deren idealisierten Lagen heraus, so schafft es für sich selbst Platz, verhindert jedoch, daß sich jenseits der Spiegelebene ein weiteres Na<sup>3</sup> mit dem gleichen z-Parameter aufhalten kann. Da keiner der vier möglichen Na<sup>3</sup>-Plätze in der Elementarzelle besonders ausgezeichnet ist, kann die Verteilung der Ionen statistisch erfolgen.

Im Hinblick auf die oben geschilderten Besonderheiten ist die Feststellung interessant, daß es nicht möglich war, analoge Verbindungen mit K<sup>+</sup> bzw. Li<sup>+</sup> anstelle von Na<sup>+</sup> zu erhalten.

Dies kann darin begründet sein, daß für den Ersatz von M<sup>2+</sup> durch M<sup>+</sup> nur eine begrenzte Toleranzbreite bezüglich des Radienverhältnisses M<sup>2+</sup>/M<sup>+</sup> gegeben ist.

#### b) Fehlorderungserscheinungen

Erfolgte der gegenseitige Ersatz M<sup>2+</sup>/M<sup>+</sup> bzw. die Verteilung der Na<sup>3</sup> in der Elementarzelle nicht mehr rein statistisch, so sollte sich zumindest eine merkliche Überstruktur andeuten.

Derartige Beobachtungen liegen für diese Verbindungen in der Tat vor.

Auffällig an den Drehkristallaufnahmen, die durch Drehung um die b-Achse entstanden sind, war, daß zwischen den gewöhnlichen, scharfen Schichtlinien solche angeordnet waren, deren Gesamtintensität wesentlich geringer als die der scharfen war und sich

aus Reflexen zusammensetzten, die deutlich in der reziproken Gitterebene senkrecht zur Drehachse ausgezogen waren. Die Weißenbergaufnahme einer solchen Schichtlinie zeigte Girlanden, die die  $a$ -Achse in Abständen schnitten, die eine Verdoppelung auch dieser Identitätsperiode verlangen. Diese Reflexe waren scharf in  $h$ , in  $c^*$ -Richtung jedoch stark ausgeschwänzt, so daß in Extremfällen schon von kontinuierlichen Linien gesprochen werden konnte. (S. auch D.8.d und Abb.D5-7)

Im Falle der Cd-Verbindung schienen offensichtlich statistische Verhältnisse vorzuherrschen, während sich bei der Zn-Verbindung erste Anzeichen einer geordneten Verteilung andeuteten. Dies würde mit dem unterschiedlichen Radienverhältnis der verschiedenen Ionenpaare übereinstimmen.

Eine quantitative Auswertung dieser Fehlordnungsphänomene wurde im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit nicht versucht. Ausgehend von der diskutierten gemittelten Struktur, läßt die Art der Reflexform jedoch folgende qualitative Überlegungen zu <sup>43)</sup>: Welche vierzählige Na3-Position besetzt ist, teilt sich der angrenzenden Elementarzelle in  $a^*$ -Richtung dadurch mit, daß Na3 das Wassermolekül des O3 in die nächste Elementarzelle hineindrückt. In  $b^*$ -Richtung bilden sowohl die Koordinationspolyeder der Metallatome auf zwei- wie der vierzähligen Lagen Stränge von kantenverknüpften Oktaedern, deren Zentren lediglich um die Länge der kurzen  $b$ -Achse entfernt sind.

Die Besetzung eines Oktaeders mit einem einwertigen, zweiwertigen oder gar keinem Metallatom muß sich auch auf die unmittelbar benachbarten Polyeder auswirken.

Eine derartige Informationsübertragung entlang der langen  $c$ -Achse und damit eine Korrelation der Metallverteilung auch in dieser Richtung erscheint unmöglich.

Da die Atomparameter der Quadratanionen keine Hinweise auf eine Beteiligung an der Fehlordnung erkennen lassen, darf angenommen werden, daß diese eigentümliche Erscheinung allein in der Besetzung der Metallpositionen mit ihren Konsequenzen für die Wassermoleküle von O3 und O6 begründet liegt.

### c) Die Koordination der Kationen

Die Kationen in diesen Verbindungen sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Lagen Cd1 und Cd2 sind von vier Wassermolekülen und zwei Quadrat-O-Atomen koordiniert, die Lage Na3 jedoch von nur zwei Wassermolekülen und vier Quadratsauerstoffatomen.

Die Oktaeder um Cd1 und Cd2 sind aufgrund der Kristallsymmetrie spiegelsymmetrisch zu ihrer Äquatorebene, die aus den vier Wassermolekülen gebildet wird. Die entsprechenden Bindungswinkel und -abstände sind in der Tabelle D8 aufgeführt, diese lassen erkennen, daß die Koordinationspolyeder gewissen Verzerrungen unterworfen sind.

Man muß bei der Bewertung der Bindungsabstände in Betracht ziehen, daß die Lagen Cd1 und Cd2 etwa zur Hälfte mit Cd- und zur Hälfte mit Na-Ionen besetzt sind; die Lage Na3 ist aber nur halb mit Na belegt. Entsprechendes gilt für die isotype Zn-Verbindung. Die Cd-O-Abstände (und damit auch Na-O-Abstände) der Positionen Cd1 und Cd2 bewegen sich in vergleichbaren Größenordnungen, die Mittelwerte unterscheiden sich nur um 1 pm.

In der Literatur <sup>7)</sup> ist der Durchschnittswert in sechsfacher Sauerstoffkoordination des Cd mit 234.6(2) pm angegeben, der Bereich, der für die Na-O-Bindungslängen in einer solchen Koordinationssphäre genannt wird, reicht von 225-278 pm.

Das stabile NaOH besitzt die Struktur des gelben TlJ, wo es von fünf nächsten OH<sup>-</sup>-Nachbarn im Abstand von 235 pm umgeben ist <sup>44)</sup>. De Wolff bearbeitete die Struktur des  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub> <sup>45)</sup> und fand sechs Cd-OH-Abstände von 216-239 pm.

Berechnet man die gesamte Bindungsordnung aus den sechs Metall-O-Längen, so erhält man für Cd 1.73 bzw. 1.82, für Na 1.22 bzw. 1.24.

Für Cd ist die Koordinationssphäre verglichen mit anderen Verbindungen demnach etwas zu weit, für Na aber zu knapp.

Im Oktaeder um Na3 streuen die berechneten Bindungslängen stärker. Sie reichen von 226.0 bis 258.9 pm. Die Bindungsordnung für Na ist hier 1.06. Die durchschnittliche Bindungslänge stimmt mit dem Literaturmittelwert von 244 pm überein <sup>7)</sup>.

Die beiden  $\text{Na}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Abstände (03/06) sind hier wesentlich kürzer als die Entfernungen zu den anderen Sauerstoffatomen des Koordinationspolyeders. Wieder liegt die Konsequenz nahe, diese Wassermoleküle aufgrund ihrer Metall-O-Distanzen als  $\text{OH}^-$ -ähnliche Gruppierungen zu betrachten.

Ähnliche Verhältnisse sind bei der Zn-Verbindung anzutreffen. Im  $\text{Na}_3$ -Polyeder bilden wieder die  $\text{Na-H}_2\text{O}$ -Bindungen die kürzesten Abstände. Der Mittelwert liegt etwas niedriger bei 242 pm, die Bindungsordnung beträgt 1.12. (Tab. D11)

In den Oktaedern um Zn1 und Zn2 treten kürzere Abstände auf als bei der Cd-Verbindung. Die Durchschnittswerte betragen 229 und 226 pm. Die kürzesten Entfernungen bilden in den Polyedern  $\text{Zn-H}_2\text{O}$ -Bindungen.

Im  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fanden Stählin und Oswald <sup>20)</sup>  $\text{Zn-OH}$ -Bindungslängen von 202.0 bis 219.3 pm. Ein  $\text{Zn-H}_2\text{O}$ -Abstand war 195.3 pm, allerdings in tetraedrischer Umgebung. Subrata Ghose berichtete von  $\text{Zn-OH}$ -Distanzen von 204-210 pm <sup>21)</sup> im  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ .

Forsberg und Nowacki errechneten  $\text{Zn-O}$ -Abstände zwischen 201 und 217 pm im  $\beta\text{-ZnOHCl}$  <sup>46)</sup>.

#### d) Die Quadratatanionen

Ein Blick auf die Tab. D9/12 zeigt, daß die C-O- und C-C-Bindungen in den verschiedenen Quadratatanionen im Rahmen der Fehlergrenzen fast gleich lang sind. Lediglich in der Zn-Verbindung ist die Bindung C2b-O4b etwas verkürzt.

Ein ähnliches Bild vermitteln die Bindungswinkel.

Die CCC-Winkel sind praktisch gleich  $90^\circ$ . Die Abweichungen der OCC-Winkel von  $135^\circ$  nehmen keine außergewöhnlichen Beträge an.

Die Quadratatanionen können mit Ausnahme des QuI der Zn-Verbindung als annähernd eben bezeichnet werden.

#### e) mögliche Wasserstoffbrückenbindungen

Für Wasserstoffbrücken geeignet erscheinende Bindungswinkel und -abstände sind in den Tab. D10/13 zusammengefaßt.

Tab. D8

Oktaeder um Cd1/Na1

|              | Bindungslängen (pm) | Bindungsordnung |                                 |
|--------------|---------------------|-----------------|---------------------------------|
| Cd1-O2b (W)  | 229.7(13)           | Cd: 0.3459      | Na: 0.2248 (W=H <sub>2</sub> O) |
| Cd1-O2a' (W) | 231.7(12)           | 0.3244          | 0.2166                          |
| Cd1-O1a (2x) | 235.2(7)            | 0.2903          | 0.2031                          |
| Cd1-O2b' (W) | 236.4(13)           | 0.2796          | 0.1987                          |
| Cd1-O2a (W)  | <u>244.5(12)</u>    | <u>0.2179</u>   | <u>0.1719</u>                   |
| Ø=235        |                     | 1.727           | 1.218                           |

Bindungswinkel um Cd1/Na1

| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome<br>voneinander in pm |
|---------------|----------------|------------------------------------------------|
| O2b/O2a'      | 177.94(44)     | 461.4                                          |
| O2b/O1a (2x)  | 91.49(26)      | 333.0                                          |
| O2b/O2b'      | 99.83(46)      | 356.7                                          |
| O2b/O2a       | 80.93(43)      | 307.8                                          |
| O2a'/O1a (2x) | 88.41(26)      | 325.5                                          |
| O2b'/O2a      | 179.24(42)     | 480.7                                          |
| O2a'/O2b'     | 82.23(43)      | 307.8                                          |
| O2a'/O2a      | 97.01(39)      | 356.7                                          |
| O1a/O2b' (2x) | 92.58(26)      | 340.9                                          |
| O1a/O2a (2x)  | 87.40(26)      | 331.3                                          |
| O1a/O1a'      | 173.52(28)     | 469.6                                          |

Oktaeder um Cd2/Na2

|              | Bindungslängen (pm) | Bindungsordnung |               |
|--------------|---------------------|-----------------|---------------|
| Cd2-O4a (2x) | 229.6(7)            | Cd: 0.3470      | Na: 0.2252    |
| Cd2-O5a' (W) | 231.5(13)           | 0.3265          | 0.2174        |
| Cd2-O5a (W)  | 232.3(13)           | 0.3182          | 0.2142        |
| Cd2-O5b (W)  | 240.3(11)           | 0.2477          | 0.1852        |
| Cd2-O5b' (W) | <u>242.8(11)</u>    | <u>0.2294</u>   | <u>0.1772</u> |
| Ø=234        |                     | 1.816           | 1.244         |

Tab. D8 (Fortsetzung)

Bindungswinkel um Cd<sup>2</sup>/Na<sup>2</sup>

| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome<br>voneinander in pm |
|---------------|----------------|------------------------------------------------|
| 05b/05a'      | 177.11(42)     | 471.6                                          |
| 05b/04a (2x)  | 87.87(26)      | 326.1                                          |
| 05b/05b'      | 95.15(36)      | 356.7                                          |
| 05b/05a       | 82.35(42)      | 311.2                                          |
| 05a'/04a (2x) | 92.06(27)      | 331.9                                          |
| 05b'/05a      | 177.50(42)     | 475.0                                          |
| 05a'/05b'     | 81.96(42)      | 311.2                                          |
| 05a'/05a      | 100.53(46)     | 356.7                                          |
| 04a/05b' (2x) | 88.74(26)      | 330.5                                          |
| 04a/05a (2x)  | 91.16(27)      | 329.9                                          |
| 04a/04a'      | 174.83(28)     | 458.7                                          |

Oktaeder um Na<sup>3</sup>

|            | Bindungslängen (pm) | Bindungsordnung |
|------------|---------------------|-----------------|
| Na3-03 (W) | 226.0(16)           | Na: 0.2410      |
| Na3-06 (W) | 233.9(14)           | 0.2080          |
| Na3-04b'   | 244.0(13)           | 0.1735          |
| Na3-01b'   | 250.0(14)           | 0.1563          |
| Na3-04b    | 252.6(13)           | 0.1495          |
| Na3-01b    | <u>258.9(14)</u>    | <u>0.1345</u>   |
| Ø=244      |                     | 1.063           |

Bindungswinkel um Na<sup>3</sup>

| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome<br>voneinander in pm |
|---------------|----------------|------------------------------------------------|
| 03/06         | 174.41(48)     | 459.4                                          |
| 03/04b'       | 88.40(45)      | 327.9                                          |
| 03/01b'       | 92.62(50)      | 344.6                                          |
| 03/04b        | 88.81(45)      | 335.4                                          |
| 03/01b        | 92.88(49)      | 352.1                                          |
| 06/04b'       | 89.18(46)      | 355.6                                          |
| 06/01b'       | 82.42(46)      | 319.1                                          |
| 06/04b        | 96.30(48)      | 362.6                                          |
| 06/01b        | 89.60(47)      | 347.7                                          |
| 04b'/01b'     | 91.58(33)      | 354.1                                          |
| 04b'/04b      | 91.80(51)      | 356.7                                          |
| 04b'/01b      | 178.59(52)     | 502.8                                          |
| 01b'/04b      | 176.37(51)     | 502.4                                          |
| 01b'/01b      | 88.96(51)      | 356.7                                          |
| 04b/01b       | 87.63(31)      | 354.1                                          |

(Gestrichene Atome gehen aus ungestrichenen durch Symmetrieeoperation hervor.)

Tab. D9 Geometrie der Quadratanionen (Cd-Verb.)

Bindungslängen (pm)

|         |          |           |          |          |           |
|---------|----------|-----------|----------|----------|-----------|
| für QuI | C1a-O1a  | 126.1(10) | für QuII | C2a-O4a  | 126.7(10) |
|         | C1a-C1b  | 147.8(12) |          | C2a-C2b  | 146.8(12) |
|         | C1a-C1a' | 146.6(6)  |          | C2a-C2a' | 148.2(5)  |
|         | C1b-O1b  | 126.6(11) |          | C2b-O4b  | 126.7(10) |
|         | C1b-C1b' | 147.5(6)  |          | C2b-C2b' | 148.3(6)  |

Winkel in Grad

|              |            |              |            |
|--------------|------------|--------------|------------|
| O1a-C1a-C1a' | 133.23(76) | O4a-C2a-C2a' | 135.95(75) |
| O1a-C1a-C1b  | 136.36(57) | O4a-C2a-C2b  | 133.74(51) |
| C1b-C1a-C1a' | 90.18(52)  | C2b-C2a-C2a' | 90.03(48)  |
| O1b-C1b-C1b' | 136.56(80) | O4b-C2b-C2b' | 132.76(77) |
| O1b-C1b-C1a  | 133.57(58) | O4b-C2b-C2a  | 137.17(51) |
| C1a-C1b-C1b' | 89.82(52)  | C2a-C2b-C2b' | 89.97(50)  |

Ebenengleichungen:

für QuI  $0.0x + 3.2116y + 11.2516z = 10.4662$

für QuII  $0.0x + 3.2359y - 10.8784z = 0.8857$

Auslenkung der Atome von den Ebenen in pm

|     |       |     |       |
|-----|-------|-----|-------|
| O1a | -1.93 | O4a | 2.13  |
| C1a | 3.11  | C2a | -3.56 |
| C1b | -1.17 | C2b | 1.66  |
| O1b | -0.02 | O4b | -0.24 |

Winkel um die Sauerstoffatome der Quadratanionen in Grad

|               |            |   |                       |
|---------------|------------|---|-----------------------|
| C1a-O1a-Cd1   | 130.58(59) |   |                       |
| C2a-O4a-Cd2   | 133.99(62) |   |                       |
| C1b-O1b-Na3   | 109.06(80) | } | $\varnothing = 123.9$ |
| C1b'-O1b'-Na3 | 138.79(77) |   |                       |
| C2b-O4b-Na3   | 106.92(74) | } | $\varnothing = 123.8$ |
| C2b'-O4b'-Na3 | 140.59(68) |   |                       |

Winkel zwischen den Ebenennormalen:  $50.65^\circ$

Tab. D10      Mögliche H-Brücken    (Cd-Verb.)

|              | Winkel in Grad  | Schenkellänge in pm |
|--------------|-----------------|---------------------|
| Cd2-05a-04b  | 115.10(34) (2x) | 231.5/274.3         |
| 04b-05a-04b' | 117.34(51)      | 274.3/274.3         |
| Cd2-05b-01a  | 108.24(43) (2x) | 240.3/267.5         |
| Cd1-02b-01b  | 103.69(40) (2x) | 229.7/265.9         |
| 01b-02b-01b' | 118.75(54)      | 265.9/265.9         |
| Cd1-02a-04a  | 136.55(38) (2x) | 231.7/279.6         |
| Na3-06-01b   | 116.14(56)      | 233.9/288.6         |
| Na3-06-04b   | 142.61(56)      | 233.9/294.0         |
| Na3-03-04b   | 109.43(54)      | 226.0/294.1         |
| Na3-03-01b   | 136.34(54)      | 226.0/297.9         |

Tab. D11

Oktaeder um Zn1/Na1

|              | Bindungslängen (pm) | Bindungsordnung |               |                      |
|--------------|---------------------|-----------------|---------------|----------------------|
| Zn1-O2a' (W) | 214.6(16)           | Zn: 0.2871      | Na: 0.3009    | (W=H <sub>2</sub> O) |
| Zn1-O1a (2x) | 228.1(16)           | 0.1985          | 0.2316        |                      |
| Zn1-O2b' (W) | 228.1(24)           | 0.1985          | 0.2316        |                      |
| Zn1-O2b (W)  | 233.0(24)           | 0.1745          | 0.2114        |                      |
| Zn1-O2a (W)  | <u>242.1(16)</u>    | <u>0.1384</u>   | <u>0.1794</u> |                      |
| Ø=229        |                     | 1.196           | 1.387         |                      |

Bindungswinkel um Zn1/Na1

| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome<br>voneinander in pm |
|---------------|----------------|------------------------------------------------|
| O2b/O2a'      | 177.14(75)     | 447.4                                          |
| O2b/O1a (2x)  | 94.06(42)      | 337.4                                          |
| O2b/O2b'      | 98.50(82)      | 349.3                                          |
| O2b/O2a       | 77.51(73)      | 297.4                                          |
| O2a'/O1a (2x) | 85.79(41)      | 301.4                                          |
| O2b'/O2a      | 176.00(74)     | 469.9                                          |
| O2a'/O2b'     | 84.37(76)      | 297.4                                          |
| O2a'/O2a      | 99.63(57)      | 349.3                                          |
| O1a/O2b' (2x) | 92.46(42)      | 329.5                                          |
| O1a/O2a (2x)  | 87.85(42)      | 326.3                                          |
| O1a/O1a'      | 169.78(56)     | 454.3                                          |

Oktaeder um Zn2/Na2

|              | Bindungslängen (pm) | Bindungsordnung |               |
|--------------|---------------------|-----------------|---------------|
| Zn2-O5a (W)  | 217.7(20)           | Zn: 0.2632      | Na: 0.2829    |
| Zn2-O5b (W)  | 220.0(19)           | 0.2470          | 0.2705        |
| Zn2-O4a (2x) | 223.3(12)           | 0.2257          | 0.2537        |
| Zn2-O5a' (W) | 224.5(20)           | 0.2185          | 0.2480        |
| Zn2-O5b' (W) | <u>247.5(18)</u>    | <u>0.1211</u>   | <u>0.1632</u> |
| Ø=226        |                     | 1.301           | 1.472         |

Tab. D11 (Fortsetzung)

Bindungswinkel um Zn2/Na2

| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome<br>voneinander in pm |
|---------------|----------------|------------------------------------------------|
| 05a'/05b      | 172.40(73)     | 443.5                                          |
| 05b/04a (2x)  | 87.38(44)      | 306.3                                          |
| 05b/05b'      | 96.53(65)      | 349.3                                          |
| 05b/05a       | 83.25(74)      | 290.7                                          |
| 05a'/04a (2x) | 92.28(44)      | 322.9                                          |
| 05b'/05a      | 180.00(1.00)   | 465.1                                          |
| 05a'/05b'     | 75.87(69)      | 290.7                                          |
| 05a'/05a      | 104.36(74)     | 349.3                                          |
| 04a/05b' (2x) | 87.88(44)      | 327.2                                          |
| 04a/05a (2x)  | 92.10(44)      | 317.5                                          |
| 04a/04a'      | 172.85(67)     | 445.8                                          |

Oktaeder um Na3

|                   | Bindungslängen (pm) | Bindungsordnung |
|-------------------|---------------------|-----------------|
| Na3-03 (W)        | 215.3(43)           | Na: 0.2967      |
| Na3-06 (W)        | 234.6(33)           | 0.2053          |
| Na3-04b'          | 246.1(31)           | 0.1672          |
| Na3-01b'          | 251.0(30)           | 0.1536          |
| Na3-04b           | 257.1(29)           | 0.1386          |
| Na3-01b           | <u>250.4(30)</u>    | <u>0.1552</u>   |
| $\varnothing=242$ |                     | 1.117           |

Bindungswinkel um Na3

| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome<br>voneinander in pm |
|---------------|----------------|------------------------------------------------|
| 03/06         | 175.21(1.03)   | 449.6                                          |
| 03/04b'       | 88.99(1.11)    | 324.1                                          |
| 03/01b'       | 92.08(1.17)    | 336.6                                          |
| 03/04b        | 89.15(1.07)    | 332.9                                          |
| 03/01b        | 92.20(1.17)    | 336.4                                          |
| 06/04b'       | 89.00(1.11)    | 337.0                                          |
| 06/01b'       | 83.69(1.02)    | 324.2                                          |
| 06/04b        | 95.12(1.14)    | 363.2                                          |
| 06/01b        | 89.92(1.08)    | 342.9                                          |
| 04b'/01b'     | 93.09(61)      | 360.8                                          |
| 04b'/04b      | 87.91(1.18)    | 349.3                                          |
| 04b'/01b      | 178.11(1.27)   | 496.3                                          |
| 01b'/04b      | 178.43(1.12)   | 508.0                                          |
| 01b'/01b      | 88.83(1.19)    | 349.3                                          |
| 04b'/01b      | 90.64(60)      | 360.8                                          |

Tab. D12 Geometrie der Quadratanionen (Zn-Verb.)

Bindungslängen (pm)

|         |          |           |          |          |           |
|---------|----------|-----------|----------|----------|-----------|
| Für QuI | C1a-O1a  | 126.4(21) | für QuII | C2a-O4a  | 127.4(21) |
|         | C1a-C1b  | 146.6(26) |          | C2a-C2b  | 146.2(28) |
|         | C1a-C1a' | 147.0(7)  |          | C2a-C2a' | 147.0(7)  |
|         | C1b-O1b  | 126.9(21) |          | C2b-O4b  | 124.8(21) |
|         | C1b-C1b' | 147.0(7)  |          | C2b-C2b' | 147.0(7)  |

Winkel in Grad

|              |              |              |              |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| O1a-C1a-C1a' | 133.40(1.61) | O4a-C2a-C2a' | 135.66(1.81) |
| O1a-C1a-C1b  | 136.57(98)   | O4a-C2a-C2b  | 134.33(1.02) |
| C1b-C1a-C1a' | 90.00(1.03)  | C2b-C2a-C2a' | 90.00(1.16)  |
| O1b-C1b-C1b' | 134.68(1.65) | O4b-C2b-C2b' | 134.57(1.67) |
| O1b-C1b-C1a  | 135.22(1.01) | O4b-C2b-C2a  | 135.35(1.03) |
| C1a-C1b-C1b' | 90.00(1.03)  | C2a-C2b-C2b' | 90.00(1.04)  |

Ebenengleichungen:

für QuI  $0.0x + 3.1904y + 10.4914z = 9.8907$

für QuII  $0.0x + 3.1657y - 10.8913z = 0.8753$

Winkel zwischen den Ebenennormalen:  $49.03^\circ$

Auslenkung der Atome von den Ebenen in pm

|     |       |     |       |
|-----|-------|-----|-------|
| O1a | 8.15  | O4a | -1.27 |
| C1a | -1.58 | C2a | 0.96  |
| C1b | -2.57 | C2b | 2.08  |
| O1b | 2.31  | O4b | -1.77 |

Winkel um die Sauerstoffatome der Quadratanionen in Grad

|               |              |                         |
|---------------|--------------|-------------------------|
| C1a-O1a-Zn1   | 128.43(1.15) |                         |
| C2a-O4a-Zn2   | 132.42(1.28) |                         |
| C1b-O1b-Na3   | 112.82(1.32) | } $\varnothing = 125.3$ |
| C1b'-O1b'-Na3 | 137.80(1.30) |                         |
| C2b-O4b-Na3   | 106.57(1.33) | } $\varnothing = 123.3$ |
| C2b'-O4b'-Na3 | 139.93(1.31) |                         |

Tab. D13      Mögliche H-Brücken    (Zn-Verb.)

|              | Winkel in Grad |      | Schenkellänge in pm |
|--------------|----------------|------|---------------------|
| Zn2-05a-04b  | 103.78(60)     | (2x) | 217.7/270.3         |
| 04b-05a-04b' | 113.81(89)     |      | 270.3/270.3         |
| Zn2-05b-01a  | 114.63(62)     | (2x) | 220.0/259.2         |
| Zn1-02b-01b  | 117.59(62)     | (2x) | 228.1/264.2         |
| 01b-02b-01b' | 116.64(1.00)   |      | 264.2/264.2         |
| Zn1-02a-04a  | 137.50(44)     | (2x) | 214.6/282.5         |
| Na3-03-04b   | 111.04(1.31)   |      | 215.3/300.6         |
| Na3-03-02b   | 93.07(1.33)    |      | 215.3/304.4         |
| 04b-03-02b   | 115.81(90)     |      | 300.6/304.4         |
| Na3-06-04b   | 139.82(1.27)   |      | 234.6/285.7         |
| Na3-06-01b   | 113.70(1.28)   |      | 234.6/286.6         |

f) Diskussion der analytischen Ergebnisse unter dem Gesichtspunkt der Nichtstöchiometrie

Wie vorher erläutert, werden die acht in der Elementarzelle verfügbaren Plätze der Punktlagen 2a, 2b und 4c von sechs Metallionen belegt, wenn zunächst die exakte Stöchiometrie  $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  angenommen wird. Dabei können aber die beiden überzähligen Plätze der allg. Lage aus Platzgründen nicht mehr durch Metallatome genutzt werden.

Versucht man davon ausgehend, den Metametallgehalt zu verändern, so stellt man sofort fest, daß das Fehlen eines zweiwertigen Ions durch zwei zusätzliche  $\text{Na}^+$ -Ionen kompensiert werden müßte. Dies würde aber die Besetzung eines weiteren Kationenplatzes erfordern, der bei der Grenzformel  $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  schon nicht mehr zur Verfügung steht. Ein Einbau auf bisher nicht definierte Zwischen-gitterplätze erscheint wenig wahrscheinlich.

Wesentlich einfacher wäre es, anstelle zweier  $\text{Na}^+$ -Ionen ein weiteres Metametallkation einzubauen. Dadurch würde auf einem Na-Platz eine Leerstelle entstehen.

Leerstellen in einem Festkörper erleichtern Ionenwanderungsmechanismen, daher wäre es in diesen Fällen sicher interessant zu prüfen, ob ein erhöhtes ionisches Leitvermögen nachgewiesen werden könnte.

Prinzipiell ist es möglich, durch Verfeinerung der Besetzungszahlen die Stöchiometrie röntgenographisch zu bestimmen.

Im Falle dieser offensichtlich nichtstöchiometrischen Verbindungen ist ein direkter Vergleich dieser Ergebnisse mit den Elementaranalysen jedoch problematisch, da sich die röntgenographische Verfeinerung auf einen einzigen Kristall bezieht und zur chemischen Analyse immer größere Substanzmengen eingesetzt werden, die aus mehreren tausend Kristallen bestehen können. Letztere liefern also einen über zahlreiche Einzelfälle gemittelten Wert. Eine entsprechende Statistik durch Intensitätsmessungen an Einkristallen aufzustellen, ist aufgrund des gewaltigen Meßaufwands praktisch unmöglich.

Dennoch soll versucht werden, die Ergebnisse der Strukturverfeinerung unter dem Gesichtspunkt der Nichtstöchiometrie zu deuten. Es muß dabei beachtet werden, daß die Tragweite dieser Interpretation

- zumindest für den Einzelfall - umso größer ist, je verlässlicher die Meßdaten und deren Ergebnisse sind.

Die Daten-R-Werte für diese Verbindungen sind als zufriedenstellend zu bezeichnen. Im Falle der Cd-Verbindung ist auch das Verhältnis von variablen Parametern zu verwendeten Reflexen mehr als ausreichend. Bei der Zn-Verbindung, die mit Cu-Strahlung gemessen wurde, stehen jedoch für den gleichen Parametersatz erheblich weniger Reflexe zur Verfügung.

Die Besetzungszahl der Position Na3 verfeinerte sich in beiden Fällen auf einen Wert, der geringfügig unter .50 lag.

Da die Koordinationssphäre dieser Lage beidemale recht ähnlich ausfiel, kann gefolgert werden, daß diese Position nur durch Na-Ionen besetzt wird.

Bezüglich der Lagen M1 und M2 war jeweils festzustellen, daß die Position M2 deutlich stärker durch Metametailatome besetzt ist als M1. Dies sollte sich auch auf die betreffenden Koordinationspolyeder auswirken.

Der Polyeder, der stärker durch Na besetzt wird, sollte im Durchschnitt größere M-O-Bindungsabstände besitzen als der metametallreiche. Eine derartige Tendenz konnte in der Tat erkannt werden. Der durchschnittliche M-O-Abstand im Zn<sub>2</sub>-Polyeder ist um 3 pm kürzer als der für Zn<sub>1</sub>.

Auch die Cd-Verbindung weist noch einen kleinen Unterschied auf. Dort ist der Durchschnittswert für Cd<sub>1</sub> um 1 pm größer als für Cd<sub>2</sub>. Diese Differenz ist natürlich sehr klein und liegt noch nicht eindeutig außerhalb der Fehlergrenzen, allerdings dürfte aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien von Na<sup>+</sup> und Cd<sup>2+</sup> auch keine sehr große Abweichung erwartet werden.

Bezüglich der Bindungsordnung in den Polyedern ergibt sich ein ähnliches Bild, wobei die Zn-Verbindung auch hier die größten Differenzbeträge liefert.

Aus rechenstechnischen Gründen mußte die Verfeinerung der Lagebesetzungszahlen so vorgenommen werden, daß sich die Besetzungsfaktoren für jede Lage zu 1.0 addierten. Da die Analysen keine

gravierende Abweichung von der Stöchiometrie  $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  andeuteten, erschien dieses Verfahren als gerechtfertigt.

Bei der Berechnung der stöchiometrischen Verhältnisse mußte nun ermittelt werden, wieviele Elektronen den einzelnen Lagen zukamen. Dazu mußten die Besetzungsparameter mit der Elektronenzahl des jeweiligen Elements multipliziert und die addierten Ergebnisse mit der Zähligkeit der Punktlage (2) vervielfacht werden.

Das Ergebnis für die Cd-Verbindung war  $117.3 e^-$ , was sehr nahe dem theoretischen Wert von  $118 e^-$  für zwei Cd- und zwei Na-Metallatome liegt. Dies würde bedeuten, daß der vorliegende Kristall dem metametallärmsten Grenzfall entsprach.

Geht man bei der Berechnung der zu erwartenden Elektronenzahl von rein ionischen Metallatomen aus, so erhält man  $117.2 e^-$  für ein Verhältnis von  $\text{Na}_{0.8}\text{Cd}_{1.1}$  auf den zweizähligen Plätzen, d.h. im Durchschnitt ist jede dieser Lagen zu  $1/20$  von Leerstellen belegt.

Eine weitreichende Beurteilung der Ionizität und eine Diskussion kovalenter Bindungsanteile kann aus den vorliegenden Meßergebnissen nicht abgeleitet werden. Dazu wären sehr genaue Elektrendichteberechnungen nötig, die einen hohen experimentellen Aufwand erfordern würden.

Vergleichende Rechnungen mit Atomformfaktoren für ionische anstatt neutraler Atome ergaben keine signifikanten Unterschiede.

Eine schlechtere Übereinstimmung ergab sich für die Zn-Verbindung. Hier standen dem theoretischen Wert von  $82 e^-$  ( $76 e^-$  für rein ionische Atome) für zwei Zn- und zwei Na-Atome ein errechneter Wert von ca.  $75 e^-$  gegenüber, was für eine natriumreiche Phase sprechen würde, die aber wegen der gegebenen Raumverhältnisse so gut wie ausgeschlossen ist. Außerdem konnten der abschließenden Differenzfouriersynthese keine Erhebungen entnommen werden, die auf weitere Na-Positionen hindeuteten.

Da hier jedoch ein ungünstiges Verhältnis der variablen Parameter im Vergleich zur Anzahl der verwerteten Reflexe vorlag, sollte diese Diskrepanz nicht als schlagendes Argument gegen die angeführten Modellvorstellungen gewertet werden.

Technisch einfacher und rascher könnten Informationen über die Zusammensetzung der Einkristalle durch Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop mittels EDAX gewonnen werden. Hierbei wäre es auch möglich, eine größere Anzahl von Proben zu untersuchen, ohne den Meßaufwand unverhältnismäßig zu erhöhen.

D.8. Mischkristalle von  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

a) Allgemeines

Die strukturelle Übereinstimmung der Cd-Verbindung mit der Zn-Verbindung ließ den Versuch aussichtsreich erscheinen, Mischkristalle mit unterschiedlichem Zn:Cd-Verhältnis herzustellen. Isotype Kristallarten, die zur Bildung von Mischkristallen (festen Lösungen) befähigt sind, dürfen als isomorph bezeichnet werden.<sup>53)</sup>

Von der Variation der Bildungstemperatur und der Ionenkonzentration wurde ein Einfluß auf die Art der Fehlorderungserscheinungen erwartet.

Das Verhältnis Zn:Cd in den Kristallisationsansätzen wurde von 4:0 über 3:1, 2:2, 1:3 bis 0:4 variiert. Die Kristallisationstemperaturen waren 4°, 23°, 40°, 55° und 70°C. Im Fall Zn:Cd 4:0 wurde auch die  $\text{Na}^+$ -Konzentration auf 4.22m gesteigert.

In den meisten Fällen wurde das gewünschte Produkt gebildet. Allerdings spielte schon bei etwas höherer Temperatur im Falle der zinkreichen Ansätze die konkurrierende Bildung der Käfigeinschlußverbindung<sup>3)</sup> eine wesentliche Rolle, so daß die fehlgeordneten Kristalle gar nicht oder nur in geringer Menge neben den Würfeln des Clathrats erhalten werden konnten.

Analytisch (AAS) ließ sich kein einwandfreier Hinweis auf den bevorzugten Einbau von Cd anstelle von Zn erkennen, wie er entsprechend dem günstigeren Ionenradienverhältnis zwischen  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  verglichen mit  $\text{Zn}^{2+}/\text{Na}^+$  vermutet werden konnte. (S. Tab. D15)

b) Darstellung der Mischkristalle

Die Kristalle wurden in wssrg. Lsg. gezüchtet. Dazu wurden  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - und  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. der Konzentrationen 0.1m, 0.25m und 0.5m verwendet. Die genaue Konzentration wurde durch komplexometrische Titration bestimmt. Aus diesen Lsg. wurden Gemische mit den oben genannten Zn:Cd-Verhältnissen hergestellt.

Der Kristallisationsansatz wurde folgendermaßen durchgeführt:

2 ml 1m  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2 ml 2m  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  und 2 ml der entsprechenden Metallnitratlsg. wurden im verschlossenen Reagenzglas vermischt und im Trockenschrank auf die gewünschte Temperatur gebracht. Anschließend wurden 2 ml ebenfalls passend temperierter 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ -Lsg. mit der Pipette sehr vorsichtig überschichtet. Die so gefüllten Reagenzgläser wurden dann verschlossen 5-7 Tage im Trockenschrank aufbewahrt.

Für die niedrigen Temperaturen wurden 0.1m Metametallnitratlsg. eingesetzt, bei  $55^\circ\text{C}$  jedoch 0.25m und bei  $70^\circ\text{C}$  0.5m, außerdem wurde im letzteren Fall nur die halbe Puffermenge verwendet. Die Ansätze mit erhöhter  $\text{Na}^+$ -Konzentration verliefen wie folgt: 1 ml  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  - Konzentration entsprechend der gewählten Temperatur - 1 ml 1m  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 1 ml 2m  $\text{KCH}_3\text{COO}$ , 6 ml 7m  $\text{NaNO}_3$  überschichtet mit 1 ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ .

#### c) Beschreibung der Kristalle

Die zinkreichen Produkte wiesen alle, soweit sich nicht die Käfigverbindung gebildet hatte, den typischen platten, lanzenförmigen Habitus auf. Schon ab dem Verhältnis  $\text{Zn}:\text{Cd}$  2:2 dominierte das von der reinen Cd-Verbindung her bekannte Aussehen. Dieses ist durch das Auftreten schlanker, langer Leisten gekennzeichnet. Bei niedrigen Temperaturen wurden kleinere Kristalle gebildet, bei höheren Temperaturen größere. Vor allem neigten die cadmiumreichen Ansätze zur Bildung kleinerer Kristalle. So konnten bei  $4^\circ\text{C}$  im Kühlschrank nur noch mit reinen Zinkansätzen für Einkristallaufnahmen verwendbare Kristalle gewonnen werden. (IR s. Tab. D14)

#### d) Weißenbergaufnahmen fehlgeordneter Schichtlinien

Die Metrik der in diesem Zusammenhang zugrunde gelegten Elementarzelle ist von der der gemittelten Struktur verschieden. Gegenüber dieser müssen die a- und die b-Achse verdoppelt werden, c behält ihre Länge bei:  $a'=2a$ ,  $b'=2b$ ,  $c'=c$ . Die nachstehend angeführte Indizierung bezieht sich auf die große Zelle.

Tab. D14 IR-Absorptionen der Mischkristalle (Kristallisationstemperatur 40°C)  
Zn: Cd 4:0

|           | 3:1       | 2:2       | 1:3       | 0:4       | Int., Aussehen |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| 3590      | 3590      | 3600      | 3600      | 3600      | st, scharf     |
| 3390      | 3390      | 3390      | 3390      | 3390      | st, breit      |
| 2850-3350 | 2920-3340 | 3000-3340 | 3000-3240 | 3000-3320 | st, s.breit    |
| 2300      | 2300      | --        | --        | --        | s, verbreitert |
| 2210      | 2210      | 2210      | 2210      | 2210      | s, noch scharf |
| 1710      | 1700      | 1700      | --        | 1725      | sst, Schulter  |
| 1620      | --        | 1610      | 1615      | 1615      | sst, Schulter  |
| 1580      | 1585      | 1590      | 1585      | 1590      | sst, Schulter  |
| 1500      | 1510      | 1510      | 1515      | 1505      | sst, s.breit   |
| 1125      | 1125      | 1125      | 1125      | --        | m, verbreitert |
| 1085      | 1085      | 1095      | 1090      | 1080/1095 | st-m, scharf   |
| 905       | 900       | --        | --        | --        | m, breit       |
| 860       | 860       | 860       | 860       | 860       | s-m, breit     |
| 790       | 793       | 795       | 790       | 793       | m, scharf      |
| 750       | 750       | 750       | 720       | 710       | st-m, breit    |
| 635       | 640       | 640       | 640       | 640       | m, verbreitert |
| 585       | 585       | 585       | 585       | 580       | m, breit       |
| --        | --        | 425       | 420       | 415       | s-m, s.breit   |
| 375       | 375       | 370       | 365       | 365       | m, scharf      |

Wie der Tab. D16 entnommen werden kann, üben sowohl die Kristallisationstemperatur als auch das Ionenverhältnis in der Lösung einen sehr deutlichen Einfluß auf die Art der Fehlordnungserrscheinungen aus.

Insgesamt mußte festgestellt werden, daß höhere Bildungstemperatur zu diskreteren Reflexen und geringerem Untergrund führte. Für den 4:0-Kristall war dies bereits bei 40°C erreicht, bei 0:4 trat erst bei 70°C dieser Effekt in größerem Maße in Erscheinung. Dabei unterschieden sich auch grundsätzlich die hier aufgenommenen reziproken Gitterschichten des reinen Zn-Kristalles von denen des Cd-Kristalles. (S. Abb. D5-7)

Im Cd-Fall zeigten die  $h1l$  mit  $h=2n+1$  eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung diffuser Linien, während für Zn dies eher bei den  $h=2n$  zu beobachten war. Diese waren bei Cd bereits bei 23°C recht deutlich als diskrete Reflexe ansprechbar.

Entsprechend ergaben die Mischkristalle Aufnahmen, die als Kreuzungen der beiden Prototypen miteinander betrachtet werden können. Der Cd-Typ schien hierbei zu dominieren.

Der Einfluß erhöhter  $\text{Na}^+$ -Konzentration war vorhanden, da sich für gewisse Reflexe Intensitätsänderungen einstellten. Allerdings war hier bezüglich der Fehlordnung keine deutliche Veränderung festzustellen, die als Folge der geänderten  $\text{Na}^+$ -Aktivität gewertet werden könnte.

Aufschlußreich könnte sicher auch sein zu prüfen, inwieweit der Zusatz von Neutralkmolekülen verschiedener Art und Konzentration in der Kristallisationsmischung die Fehlordnungseffekte beeinflussen könnte.

#### D.9. Weißbergtaufnahmen bei verschiedenen Temperaturen

Es sollte nun geprüft werden, ob diese Kristalle eventuell bei veränderter Temperatur eine Phasenumwandlung erleiden, die sich auf die Art der Fehlordnung auswirkt.

Dazu wurden zwei verschiedene Mischkristalle sowohl bei 80°C als auch bei -120°C anhand von Weißbergtaufnahmen untersucht.

Die verwendeten Kristalle waren Zn:Cd 1:3/23°C und Zn:Cd 3:1/55°C. In keinem Fall ließen die Weißenbergfilme irgendwelche Unterschiede zu den Vergleichsaufnahmen erkennen, die bei Raumtemperatur belichtet worden waren.

Es ergaben sich daher keinerlei Anhaltspunkte für eine in dem oben genannten Temperaturbereich stattfindende Phasenumwandlung. Eine Ausweitung des Intervalles nach unten war aus technischen Gründen nicht möglich, nach oben war der Temperaturbereich durch die zu erwartende Wasserabgabe der Verbindung begrenzt.

Tab. D15 Zn/Cd-Gehalte der Mischkristalle

| Zn:Cd    | 4:0    | 3:1    | 2:2    | 1:3    | 0:4    |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| MG       | 443.52 | 455.28 | 467.04 | 478.80 | 490.55 |
| %Zn(ber) | 14.74  | 10.77  | 7.00   | 3.41   | 0.0    |
| %Cd(ber) | 0.0    | 6.17   | 12.03  | 17.61  | 22.91  |

| <u>gef.:</u> |       |      |       |      |       | Kristallisations-<br>temperatur |
|--------------|-------|------|-------|------|-------|---------------------------------|
| %Zn          | 14.27 | 15.7 | 10.00 | 4.2  | -     | 23°C                            |
| %Cd          | -     | 6.4  | 11.58 | 18.3 | 23.62 |                                 |
|              |       |      |       |      |       |                                 |
| %Zn          | 15.86 | 13.9 | 9.3   | 5.12 | -     | 40°C                            |
| %Cd          | -     | 5.7  | 13.7  | 15.4 | 25.35 |                                 |
|              |       |      |       |      |       |                                 |
| %Zn          | -     | -    | 8.1   | 3.23 | -     | 55°C                            |
| %Cd          | -     | -    | 11.1  | 18.8 | 23.82 |                                 |



Abb. D5  $h11$ -Weissenbergaufnahme und Drehkristallaufnahme  
(Drehachse  $\vec{b}$ )  
"Mischkristall" Zn:Cd 0:4/70°C

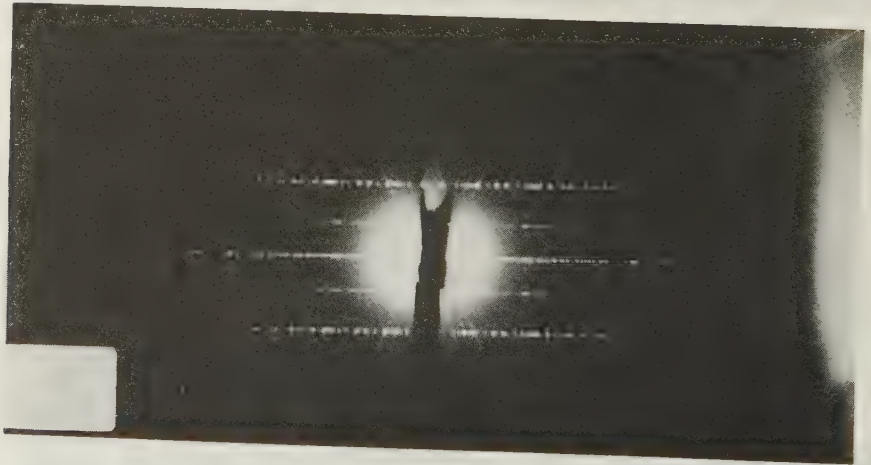
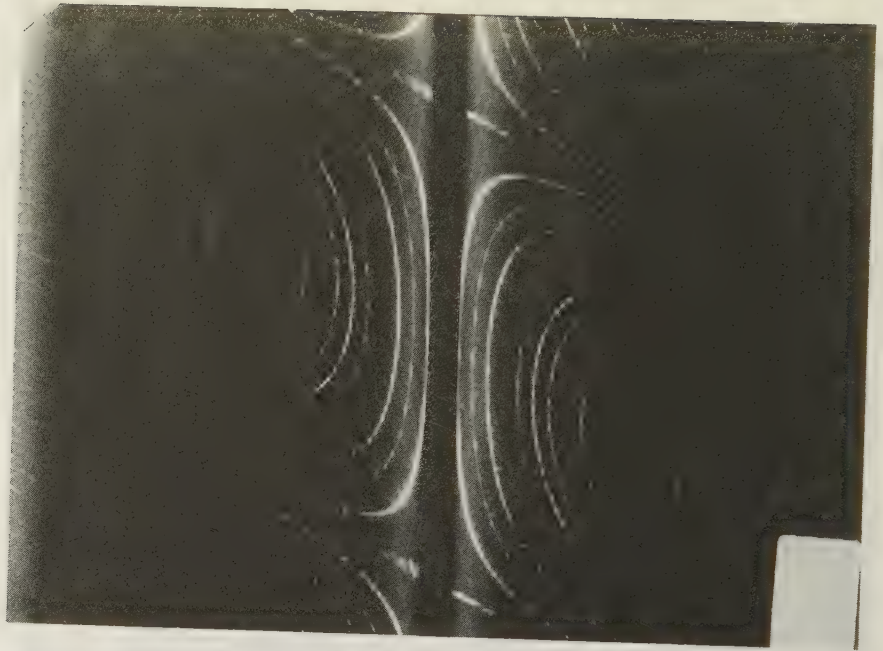


Abb. D6 h11-Weissenbergaufnahme und Drehkristallaufnahme  
(Drehachse  $\vec{b}$ )

"Mischkristall" Zn: Cd 4:0/40°C

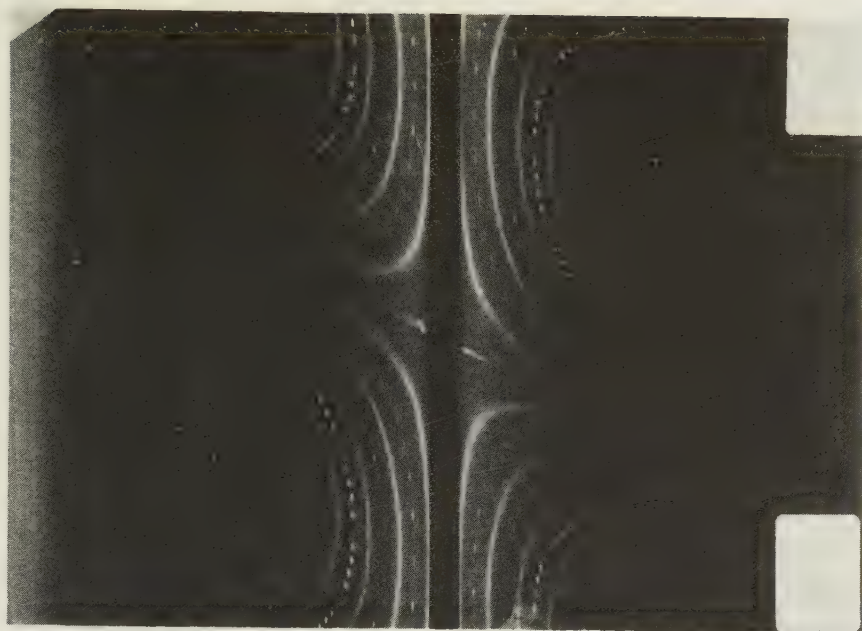


Abb. D7  $h11$ -Weissenbergaufnahme und Drehkristallaufnahme  
(Drehachse  $\hat{b}$ )  
Mischkristall Zn: Cd 1:3/23°C

Tab.D16 Qualitative Beschreibung der Fehlordnungseffekte  
auf den h11-Weißbergaufnahmen

| 4:0/4.2m Na <sup>+</sup>                                                                                                                                  | 4:0                                                                                                                                                                               | 3:1                                                                                                                                                                                                                                                                   | Temp. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| insgesamt sehr große Ähnlichkeit mit 4:0/23°C<br>sichere Differenzierung nicht möglich                                                                    | h=2n+1:<br>Reflexe deutlich, Untergrund erheblich, l=2n+1 schwach<br>h=2n:<br>Ausschwänzung sehr stark, Reflexe verschwinden z.T. fast im Untergrund                              | h=2n+1:<br>deutliche Reflexe, stark ausgeschwänzt, l=2n+1 nicht erkennbar<br>h=2n:<br>deutlich vorhanden, ähnlich starke Ausschwänzung wie h=2n+1, stark h=6, h=14                                                                                                    | 23°C  |
| ähnlich 4:0/40°C<br>h=2n+1:<br>l=2n+1 nur bei kleinem $\theta$ sichtbar<br>h=2n:<br>stark h=6 und h=14, 611 und 611 wesentlich schwächer als bei 4:0/40°C | h=2n+1:<br>sehr deutlich, Untergrund relativ gering, l=2n+1 schwach<br>h=2n:<br>starke Ausschwänzung, aber deutlicher gegen den Untergrund abgehoben als oben, h=6 und h=14 stark | h=2n+1:<br>mäßig ausgeschwänzt, Untergrund erheblich<br>h=2n:<br>deutlich geringere Schärfe als h=2n+1, h=6, h=14 stark, sonst schwach                                                                                                                                | 40°C  |
| insgesamt ähnlich wie oben, h=6 und h=14 stark, 611 und 611 fehlen                                                                                        | --                                                                                                                                                                                | h=2n+1:<br>bereits sehr deutliche Reflexe, Untergrund sehr hoch, l=2n+1 schwach<br>h=2n:<br>sehr deutliche Reflexe, Untergrund geringer als bei h=2n+1, h=6 und h=14 stark<br>Unterschied zu 0:4/40°C:<br>hier h=2n+1 deutlicher und höherer Untergrund zwischen h=2n | 55°C  |
| --                                                                                                                                                        | --                                                                                                                                                                                | --                                                                                                                                                                                                                                                                    | 70°C  |

4:0/4°C: h=2n+1 erscheinen deutlicher als bei 4:0/23°C, weniger Untergrund dazwischen  
h=2n: Untergrund offenbar erhöht gegenüber 4:0/23°C, h=6 stark, höhere  $\theta$  fehlen

Tab. D16 (Fortsetzung)

Zn: Cd

| 2:2                                                                                                                                                                                                                             | 1:3                                                                                                                                                                          | 0:4                                                                                                                                                                                                                                                                               | Temp. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <p>h=2n+1:<br/>sehr geringe Intensitätsmodulation, ansonsten kontinuierlicher Intensitätsverlauf</p> <p>h=2n:<br/>deutlich ausgeschwänzt, Untergrund erheblich größer Null, h=6 und h=14 auffallend stark</p>                   | <p>h=2n+1:<br/>kontinuierliche Linien</p> <p>h=2n:<br/>scharf, geringfügig ausgeschwänzt, h=6 und h=14 stark</p>                                                             | <p>h=2n+1:<br/>kontinuierliche Linien</p> <p>h=2n:<br/>diskrete, aber ausgeschwänzte Reflexe, auffällig stark h=6 und h=14</p>                                                                                                                                                    | 23°C  |
| <p>h=2n+1:<br/>schon spürbare Entwicklung diskreter Reflexformen, Untergrund dazwischen sehr hoch</p> <p>h=2n:<br/>wie oben</p>                                                                                                 | <p>h=2n+1:<br/>kontinuierliche Linien mit kaum sichtbarer Intensitätsmodulation</p> <p>h=2n:<br/>scharf, Untergrund zwischen den Reflexen nahezu Null</p>                    | <p>ähnlich wie oben</p> <p>h=2n+1: kontinuierliche Linien, die stellenweise Punkte leicht erhöhter Intensität besitzen</p> <p>h=2n: diskrete Reflexe, Untergrund dazwischen fast Null</p>                                                                                         | 40°C  |
| <p>sehr ähnlich 0:4/70°C</p> <p>h=2n+1: deutliche Reflexe, l=2n+1 sehr schwach, Untergrund zwischen den Reflexen sehr stark</p> <p>h=2n:<br/>scharf, Untergrund dazwischen etwas höher als bei 0:4/70°C, h=6 und h=14 stark</p> | <p>h=2n+1:<br/>Intensitätsmodulation deutlich sichtbar, trotzdem noch sehr hoher Untergrund</p> <p>h=2n:<br/>scharf, stark h=6 und h=14, insgesamt sehr ähnlich 0:4/55°C</p> | <p>h=2n+1:<br/>zeigt deutlichere Intensitätsmodulation in Richtung c<sup>m</sup>, jedoch keine sauber getrennten Reflexe</p> <p>h=2n:<br/>scharf, stark für h=6 und h=14</p>                                                                                                      | 55°C  |
| --                                                                                                                                                                                                                              | --                                                                                                                                                                           | <p>h=2n+1:<br/>diskrete Reflexe erkennbar, die in Richtung c<sup>m</sup> durch stark erhöhten Untergrund verbunden sind, l=2n+1 deutlich schwächer, bei hohen <math>\theta</math> nicht mehr vorhanden</p> <p>h=2n:<br/>scharf, Untergrund praktisch Null, h=6 und h=14 stark</p> | 70°C  |

D.10. Die cadmiumreiche Verbindung

a) unterscheidende Merkmale

Den äußerlichen Ähnlichkeiten zwischen der im Kieselpel gezüchteten, cadmiumreichen Verbindung und den aus Lsg. gewonnenen Kristallen standen bei näherer Charakterisierung einige unterschiedliche Eigenschaften gegenüber.

Während die a- und die b-Achse bei den verschiedenen Substanzen sehr ähnlich waren, war die c-Achse der Einkristalle deutlich länger. Außerdem verrieten die systematischen Auslöschungen eine Gleitspiegelebene n anstatt c, die Beugungssymmetrie war jedoch unverändert.

Erheblich anders waren die Fehlordnungserscheinungen.

Auf den Drehkristallaufnahmen der cadmiumreichen Verbindung waren derartige Schichtlinien nur bei Drehung um die b-Achse sichtbar. Diese waren sehr diffus und ließen keine ausgeprägten Reflexpunkte mehr erkennen. An gewissen Stellen waren lediglich verschwommene Intensitätsverstärkungen vorhanden.

Auf einer Weissenbergaufnahme einer solchen Schichtlinie zeigten sich in Richtung c<sup>\*</sup> nur noch kontinuierlich geschwärmte Girlanden.

Die Dichtemessung und die Analysenwerte sprachen für ein höheres Molekulargewicht und einen hohen Cadmiumgehalt.

Elementgehalte in % gef.

|    |             |                    |
|----|-------------|--------------------|
| Cd | 35.04       | (komplexometrisch) |
| C  | 17.36-18.01 |                    |
| H  | 1.78-2.37   |                    |

Tab. D17 IR-Spektrum der cadmiumreichen Verbindung (in cm<sup>-1</sup>)

|           |               |      |                 |
|-----------|---------------|------|-----------------|
| 3590      | m, Schulter   | 1090 | st, verbreitert |
| 3100-3200 | sst, s. breit | 860  | m, scharf       |
| 2210      | s, scharf     | 640  | m, scharf       |
| 1690      | m, Schulter   | 645  | Schulter        |
| 1590      | st, Schulter  | 580  | m, breit        |
| 1500      | sst, s. breit |      |                 |

Tab. D18 Vergleich der Pulverdiagramme der Cd-Verbindung aus  
Lsg. und des cadmiumreichen Gelprodukts (LAZY/PULVERIX <sup>34)</sup>)

| Lsg. | d in pm | Int.   | hkl | Gel  | d in pm | Int.   | hkl |
|------|---------|--------|-----|------|---------|--------|-----|
| 1293 | 648     | 002    |     | 1392 | 365     | 002    |     |
| 674  | 195     | 102    |     | 757  | 31      | 101    |     |
| 647  | 342     | 004    |     | 696  | 75      | 004    |     |
| 500  | 884     | 104    |     | 600  | 737     | 103    |     |
| 431  | 390     | 006    |     | 464  | 1000    | 006    |     |
| 395  | 268     | 200    |     | 454  | 660     | 105    |     |
| 378  | 141     | 106    |     | 393  | 143     | 200    |     |
| 377  | 328     | 202    |     | 378  | 665     | 202    |     |
| 357  | 254     | 010    |     | 355  | 426     | 010    |     |
| 344  | 120     | 012    |     | 352  | 115     | 011    |     |
| 337  | 41      | 204    |     | 344  | 76      | 012    |     |
| 330  | 203     | 013    |     | 342  | 88      | 204    |     |
| 323  | 117     | 008    |     | 332  | 566     | 013    |     |
| 322  | 133     | 111    |     | 324  | 217     | 110    |     |
| 315  | 32      | 112    |     | 316  | 76      | 014    |     |
| 312  | 172     | 014    |     | 300  | 98      | 206    |     |
| 304  | 51      | 113    |     | 299  | 735     | 015    |     |
| 299  | 54      | 108    |     | 288  | 45      | 109    |     |
| 294  | 1000    | 015    |     | 282  | 333     | 016    |     |
| 291  | 115     | 206    |     | 280  | 301     | 115    |     |
| 290  | 95      | 114    |     | 278  | 280     | 0.0.10 |     |
| 275  | { 38    | 115    |     | 265  | 202     | 116    |     |
|      | { 212   | 016    |     | 262  | 308     | 211    |     |
| 263  | 69      | 211    |     | 261  | 477     | 301    |     |
| 260  | 79      | 116    |     | 252  | 307     | 303    |     |
| 258  | 564     | 302    |     | 249  | 157     | 018    |     |
| 257  | 181     | 017    |     | 246  | 50      | 214    |     |
| 250  | 31      | 208    |     | 238  | 137     | 215    |     |
| 245  | 35      | 214    |     | 237  | { 179   | 305    |     |
| 244  | { 299   | 117    |     |      | { 167   | 118    |     |
|      | { 142   | 304    |     | 233  | 319     | 019    |     |
| 240  | 146     | 018    |     | 232  | 240     | 0.0.12 |     |
| 236  | 35      | 215    |     | 229  | 67      | 216    |     |
| 226  | 60      | 216    |     | 227  | 41      | 2.0.10 |     |
| 225  | 51      | 306    |     | 224  | 41      | 119    |     |
| 224  | 60      | 019    |     | 219  | 38      | 0.1.10 |     |
| 216  | 131     | 0.0.12 |     | 211  | 136     | 1.1.10 |     |
| 215  | 112     | 119    |     |      |         |        |     |
| 211  | 56      | 311    |     |      |         |        |     |

b) Thermischer Abbau

Der therm. Abbau zeigte keine sprunghafte Entwässerung, vielmehr erstreckte sich die Abgabe der größten Wassermenge über einen Bereich von fast 50°C.

Der gesamte Gewichtsverlust bis 176°C war annähernd 20% der eingesetzten Ausgangsmenge.

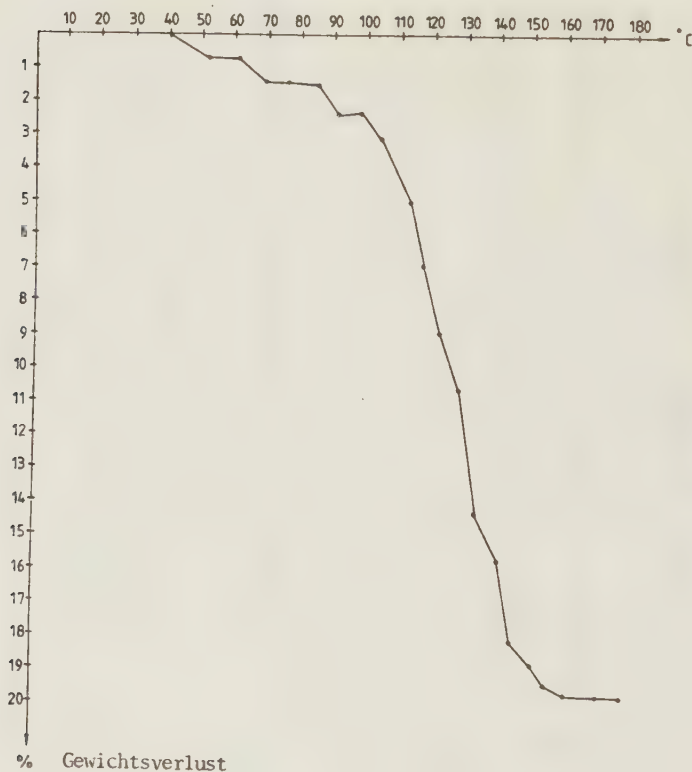


Abb. D8 Thermogravimetrischer Abbau des "cadmiumreichen  
Quadratats"  $\text{Na}_{2x}\text{Cd}_{2-x}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6.66\text{H}_2\text{O}$

c) Strukturbestimmung

Auch hier wurden an einem Siemens-Diffraktometer die Reflexe hkl und hkl gemessen (insg. 3809). Davon waren 1793 symmetrieunabhängig bei einem internen R-Wert von 3.72%. Nach Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur wurde zunächst eine Pattersonsynthese berechnet, in der die auffälligsten Erhebungen auf der Harkergeraden des Typs .50 v .50 zu erwarten waren.

(Kristallographische Daten s. Tab. D19)

Die Pattersonpeaks konnten unter der Annahme, daß von Cd die spezielle zweizählige Lage (2a) der Raumgruppe  $Pmn2_1$  zweimal besetzt wird, gedeutet werden. Die y-Parameter der beiden Cd-Lagen waren wieder fast gleich und die z-Parameter entsprachen den Werten, die in den beiden vorausgegangenen Verbindungen auftraten.

Aufgrund der Analysenergebnisse mußte vermutet werden, daß die Metallagen nicht voll besetzt sind, daher wurden die Besetzungszahlen zur Verfeinerung freigegeben werden. Es zeigte sich im Verlauf der Rechnungen, daß auch noch eine dritte Lage durch Metallatome belegt sein mußte.

Durch Belegung mit Na konnte an dieser Stelle keine ausreichende Elektronendichte hergestellt werden, also wurde eine Besetzung mit Cd vorgesehen und der Lagebesetzungsfaktor verfeinert.

Die Positionen der leichteren Atome waren in Differenzfouriersynthesen zu erkennen.

Offensichtlich waren auf den Metallagen auch zu einem beachtlichen Teil Leerstellen vertreten. In diesem Falle konnte daher aus rechen-technischen Umständen die Verfeinerung der Lagebesetzungszahlen nicht mehr getrennt für Na und Cd erfolgen, sondern es wurde nur mit dem Atomformfaktor für Cd gerechnet. Da hier der Na-Gehalt wesentlich geringer als in den vorher behandelten Verbindungen war, waren keine außerordentlichen Verfälschungen zu befürchten. Die Verwendung des Atomformfaktors für ionisches anstatt neutralem Cd erbrachte keine signifikanten Veränderungen.

Bei der Berechnung der Stöchiometrie mußte dann die gefundene Elektronenzahl wieder auf Na und Cd aufgeteilt werden.

In der Nähe von Cd<sub>3</sub> waren auch in einem bereits sehr fortgeschrittenen Stadium der Strukturverfeinerung der Differenzfouriersynthese Erhebungen zu entnehmen, die sich erst bei Besetzung mit O-Atomen erniedrigten.

Tab. D19 Kristallographische Daten für das "cadmiumreiche  
Quadrat" ( $\text{Na}_{2x}\text{Cd}_{2-x}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6.66\text{H}_2\text{O}$ )

|                                                    |                                                                                                                |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallform und<br>-abmessungen                   | dünne Platte<br>ca. 0.5 x 0.3 x 0.03 mm <sup>3</sup>                                                           |
| Kristallsystem                                     | orthorhombisch                                                                                                 |
| Raumgruppe                                         | Pmn2 <sub>1</sub>                                                                                              |
| Reflexionsbedingungen                              | h0l h+l=2n<br>h00 (h=2n)<br>00l (l=2n)                                                                         |
| Gitterkonstanten                                   | a= 786.1(2) pm<br>b= 355.24(5) pm<br>c=2783.4(5) pm<br>V <sub>EZ</sub> =777.27·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> |
| Dichte                                             | ρ <sub>exp</sub> =2.31 g/cm <sup>3</sup><br>(Schwebemethode, CHBr <sub>3</sub> /Cyclohexan)                    |
| Formeleinheiten in der EZ                          | 2                                                                                                              |
| linearer Schwächungskoeff.                         | ca. 23.6 cm <sup>-1</sup> (MoKα)                                                                               |
| Θ <sub>max</sub>                                   | 36° (MoKα, Zr-Filter)                                                                                          |
| symmetrieunabhängige Reflexe                       | 1793 (gemessen 3809)                                                                                           |
| davon  F ≤2.5σ <sub> F </sub>                      | 152                                                                                                            |
| (200,101,002,004 wegen Extinktion nicht verwertet) |                                                                                                                |
| Daten-R-Wert                                       | 3.72%                                                                                                          |
| N/Np                                               | 11.1                                                                                                           |
| R-Werte                                            | R=4.73% R <sub>w</sub> =3.82% R <sub>g</sub> =4.57%                                                            |
| Gewichtungsschema                                  | w=k/(σ <sub> F </sub> <sup>2</sup> + g· F  <sup>2</sup> )<br>k=10.0932 g=0.00001                               |
| Wellung der letzten                                | +0.87/-0.82 e1·10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>                                                               |
| Differenzfouriersynthese                           |                                                                                                                |

Tab. D20

Parameter für das cadmiumreiche Quadratrat  $(\text{Na}_{2x}\text{Cd}_{2-x}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6.66\text{H}_2\text{O}$  aus Gel)

| Atom   | x         | y         | z         | $u_{11}$  | $u_{22}$  | $u_{33}$  | $u_{23}$    | $u_{13}$    | $u_{12}$   |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|------------|
| Cd1    | .0000     | .3537(6)  | .2500     | .0198(9)  | .0276(11) | .0387(12) | -.0026(9)   | .0000       | .0000      |
| Cd2    | .0000     | .3529(6)  | .61108(3) | .0159(8)  | .0250(11) | .0221(10) | .0024(9)    | .0000       | .0000      |
| O1a    | .2056(8)  | .6602(21) | .7445(3)  | .0157(31) | .0406(35) | .0306(38) | .0127(31)   | .0012(31)   | -.0022(26) |
| O1b    | .2062(7)  | .2877(16) | .8513(2)  | .0214(26) | .0426(29) | .0297(31) | .0000(24)   | -.0058(22)  | .0052(21)  |
| O2a(W) | .5000     | .1595(25) | .6927(4)  | .0343(57) | .0336(43) | .0345(63) | .0065(37)   | .0000       | .0000      |
| O2b(W) | .5000     | .1263(23) | .8061(3)  | .0307(47) | .0323(39) | .0203(38) | -.0005(32)  | .0000       | .0000      |
| O3 (W) | .9361(8)  | .9307(26) | .9335(7)  | .0384(32) | .0864(69) | .0361(42) | .0113(97)   | -.0040(70)  | .0126(34)  |
| O4a    | .2067(9)  | .6392(22) | .1189(3)  | .0208(35) | .0404(37) | .0308(44) | -.0005(33)  | -.0030(31)  | -.0006(29) |
| O4b    | .2016(7)  | .2384(15) | .0140(2)  | .0185(25) | .0435(27) | .0285(30) | -.0004(24)  | .0013(21)   | .0012(20)  |
| O5a(W) | .0000     | .8382(23) | .5569(3)  | .0133(34) | .0328(39) | .0320(42) | .0061(34)   | .0000       | .0000      |
| O5b(W) | .0000     | .8765(24) | .6689(3)  | .0149(35) | .0402(41) | .0171(45) | .0052(31)   | .0000       | .0000      |
| O6 (W) | .5000     | .6346(16) | .9310(10) | .0226(18) | .0496(29) | .0850(37) | -.0019(133) | .0000       | .0000      |
| O7 (W) | .3269(16) | .6955(36) | .9292(13) | .0543(78) | .0471(80) | .0576(94) | -.0182(150) | -.0188(147) | .0039(53)  |
| C1a    | .0934(5)  | .5344(28) | .7726(3)  | .0350(43) | .0235(44) | .0255(53) | -.0018(38)  | -.0006(38)  | .0043(38)  |
| C1b    | .0926(5)  | .3726(29) | .8209(3)  | .0297(41) | .0237(47) | .0147(38) | .0066(34)   | .0059(30)   | -.0020(35) |
| C2a    | .0935(4)  | .5497(24) | .0892(3)  | .0054(20) | .0240(38) | .0244(45) | -.0018(33)  | .0001(26)   | .0036(26)  |
| C2b    | .0931(4)  | .3739(31) | .0419(3)  | .0091(26) | .0293(50) | .0424(54) | .0126(39)   | .0066(31)   | .0046(30)  |
| Cd3    | .7082(1)  | .7130(3)  | .4309(2)  | .0256(5)  | .0449(7)  | .0198(6)  | -.0047(18)  | .0032(16)   | -.0023(4)  |

Lagebesetzungszahlen für Cd1 .6266(56), Cd2 .5410(42), Cd3 .2794(19), O3 .5015(134) und O7 .3272(170)  
(W=H<sub>2</sub>O)

Dabei konnten aber diese vierzähligen Positionen nicht mit voller Besetzung gerechnet werden. Die Lage des O3 war nur halb, die des O7 nur zu  $1/3$  belegt.

Wählt man aus den entsprechenden symmetrieäquivalenten Positionen die geeigneten aus, so ergänzen sie die Koordinationssphäre des Cd3 zum Oktaeder. (Atomparameter s. Tab. D20)

#### d) Strukturbeschreibung und Diskussion

Schon ein kurzer Blick auf Abb. D9 läßt die besondere strukturelle Verwandtschaft zwischen dieser Substanz und den aus Lsg. gezüchteten Verbindungen erkennen, trotzdem sind einige Unterschiede wesentlich.

Wieder bilden die Metallatome der speziellen Lagen (Cd1, Cd2) mit cis-ständigen Quadratat-O-Atomen unendliche Ketten in Richtung  $\vec{a}$ . Diese Ketten werden durch noch freie Sauerstoffatome der Quadratat-anionen zu Doppelbändern verbunden. Dies geschieht hier durch die Position Cd3, die oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist. Allerdings besteht hier der Oktaeder nur aus zwei Quadratat-O-Atomen, während die zu Wassermolekülen gehörenden Atome O6 und O7 je einmal erscheinen. Das Wassermolekül O3 ist zweimal vertreten. Die Koordinationssphäre der Cd1 und Cd2 ist ebenfalls oktaedrisch. Sie wird beidemale aus zweimal zwei Wassermolekülen (O2a, O2b bzw. O5a, O5b) und zweimal einem Quadratat-O-Atom (O1a bzw. O4a) aufgebaut. Die Oktaeder liegen mit ihrer aus Wassermolekülen geformten Äquatorebene auf den Spiegelebenen m senkrecht  $\vec{a}$ . Im Hinblick auf diese Polyeder sind die Quadratat-O-Atome in trans-Stellung angeordnet. In Richtung  $\vec{b}$  sind die Polyeder über gemeinsame Kanten verknüpft.

Die durchschnittlichen M-O-Bindungslängen in diesen Oktaedern sind nur wenig von denen der aus Lsg. erhaltenen Cd-Verbindung verschieden (236 und 234 pm). Die Bindungsordnungen liegen noch deutlich unter 2.0, was offenbar durch die geringe aber spürbare Besetzung mit Na auf diesen Positionen verursacht wird.

Die M-O-Abstände im Oktaeder um Cd3 sind im Durchschnitt etwas länger (241 pm). Für Cd errechnete sich aus diesen Distanzen eine Bindungsordnung von 1.60. (S. Tab. D21)

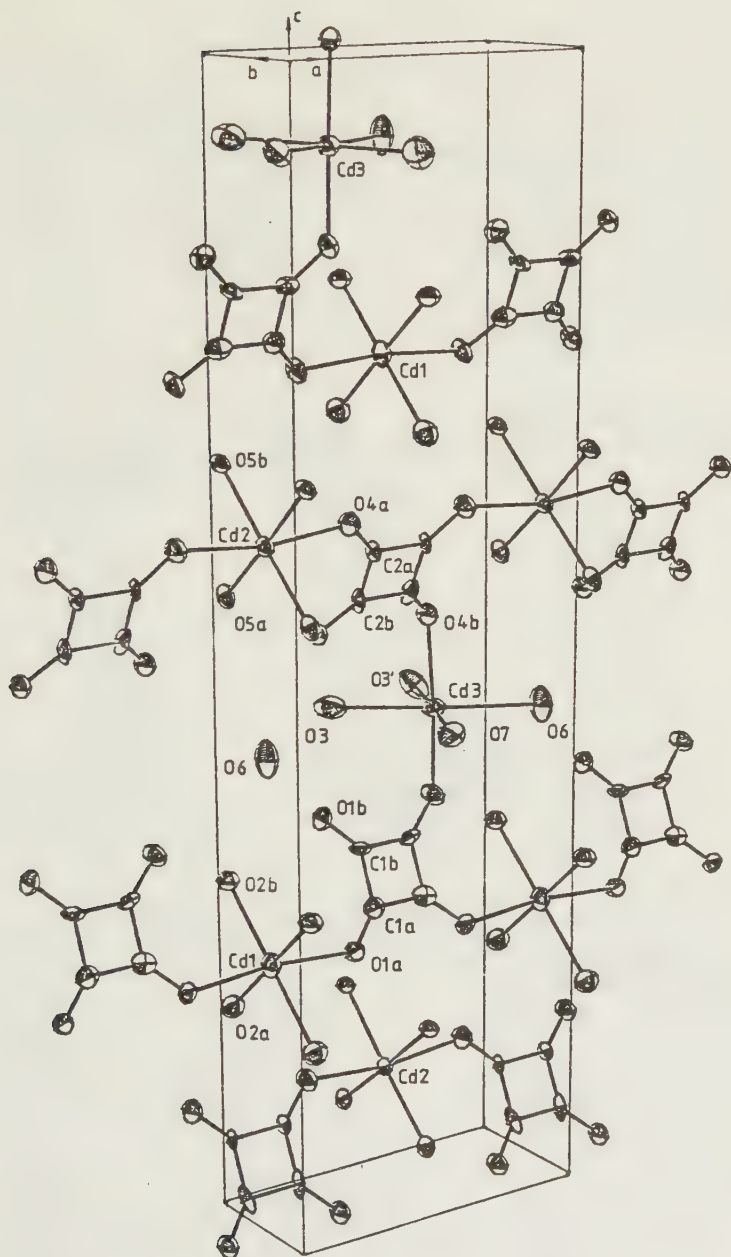


Abb. D9 Struktur des "cadmiumreichen Quadrats"

Tab. D21

Oktaeder um Cd1

(cadmiumreiche Verb.)

|              | Bindungslängen (pm) | Bindungsordnung |                      |
|--------------|---------------------|-----------------|----------------------|
| Cd1-O2b' (W) | 231.2(8)            | Cd: 0.3296      | (W=H <sub>2</sub> O) |
| Cd1-O1a (2x) | 232.0(6)            | 0.3213          |                      |
| Cd1-O2a (W)  | 235.2(10)           | 0.2903          |                      |
| Cd1-O2b (W)  | 241.9(8)            | 0.2358          |                      |
| Cd1-O2a' (W) | <u>242.2(10)</u>    | <u>0.2337</u>   |                      |
| Ø=236        |                     | 1.732           |                      |

Bindungswinkel um Cd1

| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome<br>voneinander in pm |
|---------------|----------------|------------------------------------------------|
| O2a/O2a'      | 96.14(35)      | 355.2                                          |
| O2a/O2b       | 82.89(32)      | 315.9                                          |
| O2a/O2b'      | 180.00(46)     | 466.5                                          |
| O2a'/O2b      | 179.03(32)     | 484.1                                          |
| O2a'/O2b'     | 83.66(32)      | 315.9                                          |
| O2b/O2b'      | 97.31(28)      | 355.2                                          |
| O1a/O2a (2x)  | 88.33(20)      | 325.5                                          |
| O1a/O2a' (2x) | 86.59(20)      | 325.3                                          |
| O1a/O2b (2x)  | 93.37(20)      | 344.9                                          |
| O1a/O2b' (2x) | 91.65(20)      | 332.2                                          |
| O1a/O1a'      | 172.05(29)     | 462.8                                          |

Oktaeder um Cd2

|              | Bindungslängen (pm) | Bindungsordnung |
|--------------|---------------------|-----------------|
| Cd2-O5a (W)  | 225.5(8)            | Cd: 0.3965      |
| Cd2-O4a (2x) | 231.6(7)            | 0.3254          |
| Cd2-O5b' (W) | 233.5(9)            | 0.3063          |
| Cd2-O5a' (W) | 233.5(8)            | 0.3063          |
| Cd2-O5b (W)  | <u>245.9(9)</u>     | <u>0.2089</u>   |
| Ø=234        |                     | 1.869           |

Tab. D21 (Fortsetzung)

Bindungswinkel um Cd2

| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome<br>voneinander in pm |
|---------------|----------------|------------------------------------------------|
| 05a/05a'      | 101.40(29)     | 355.2                                          |
| 05a/05b       | 80.98(30)      | 306.5                                          |
| 05a/05b'      | 176.57(30)     | 458.8                                          |
| 05a'/05b      | 177.61(29)     | 479.4                                          |
| 05a'/05b'     | 82.02(30)      | 306.5                                          |
| 05b/05b'      | 95.59(29)      | 355.2                                          |
| 04a/05a (2x)  | 92.93(20)      | 331.4                                          |
| 04a/05a' (2x) | 93.89(20)      | 339.9                                          |
| 04a/05b (2x)  | 85.96(20)      | 325.7                                          |
| 04a/05b' (2x) | 86.80(20)      | 319.6                                          |
| 04a/04a'      | 169.15(29)     | 461.1                                          |

Oktaeder um Cd3

|                 | Bindungslängen (pm) | Bindungsordnung |
|-----------------|---------------------|-----------------|
| Cd3-01b         | 221.6(8)            | Cd: 0.4511      |
| Cd3-07 (W)      | 229.9(13)           | 0.3437          |
| Cd3-04b         | 232.3(8)            | 0.3182          |
| Cd3-03' (W)     | 248.6(7)            | 0.1927          |
| Cd3-03 (W)      | 255.4(9)            | 0.1578          |
| Cd3-06 (W)      | <u>260.5(3)</u>     | <u>0.1363</u>   |
| $\emptyset=241$ |                     | 1.600           |

Bindungswinkel um Cd3

| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome<br>voneinander in pm |
|---------------|----------------|------------------------------------------------|
| 01b/04b       | 175.49(20)     | 453.5                                          |
| 01b/03        | 91.36(49)      | 336.9                                          |
| 01b/06        | 90.38(64)      | 343.1                                          |
| 01b/03'       | 91.38(48)      | 342.1                                          |
| 01b/07        | 89.05(92)      | 316.7                                          |
| 03'/06        | 88.08(19)      | 358.7                                          |
| 06/07         | 94.35(33)      | 360.3                                          |
| 07/03         | 83.33(37)      | 318.6                                          |
| 03/03'        | 94.18(25)      | 369.2                                          |
| 04b/03        | 85.07(48)      | 325.3                                          |
| 04b/03'       | 91.62(48)      | 350.0                                          |
| 04b/06        | 93.06(64)      | 358.2                                          |
| 04b/07        | 87.81(92)      | 320.5                                          |
| 03'/07        | 177.53(39)     | 485.2                                          |
| 03/06         | 177.12(51)     | 509.0                                          |

(Gestrichene Atome gehen aus ungestrichenen durch Symmetrieoperation hervor.)

Die gesamte auf den Metallagen gefundene Elektronenzahl entsprach  $165.7 e^-$ .

Neutrale Atome auf diesen Plätzen würden diesen Wert für ein Na/Cd-Verhältnis von  $Na_{0.7}Cd_{1.65}$  ( $166.1 e^-$ ) gut erfüllen. Für rein ionische Metallatome wäre das geeignete Verhältnis  $Na_{0.5}Cd_{1.75}$  ( $166 e^-$ ). Mit Berücksichtigung der Wasserpositionen O3 und O7 lautet für  $Z=2$  die gesamte röntgenographisch gefundene Formel  $Na_{2x}Cd_{2-x}(C_4O_4)_2 \cdot 6.66H_2O$ .

Die berechneten Elementgehalte und Dichtewerte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab. D22

| ber.              | $Na_{0.7}Cd_{1.65}$ | $Na_{0.5}Cd_{1.75}$ | gef.        |
|-------------------|---------------------|---------------------|-------------|
| MG                | 545.62              | 552.26              |             |
| %Cd               | 33.99               | 35.62               | 35.04       |
| %C                | 17.61               | 17.40               | 17.36-18.01 |
| %H                | 2.46                | 2.43                | 1.78-2.37   |
| g/cm <sup>3</sup> | 2.33                | 2.36                | 2.31        |

Diese experimentell gefundenen Werte sind ohne weiteres mit den röntgenographischen Ergebnissen vereinbar. Eine eindeutige Entscheidung für eine der beiden Formeln ist jedoch damit nicht zu vertreten. Außerdem muß natürlich auch bei dieser Substanz die Existenz einer gewissen Phasenbreite hinsichtlich der stöchiometrischen Zusammensetzung in Erwägung gezogen werden.

Die kantenverknüpften und mit zahlreichen Leerstellen besetzten Oktaeder könnten dem hier vorliegenden Festkörper ein beachtliches Ionenleitvermögen verleihen.

Im cadmiumreichen Fall ( $Na_{0.5}Cd_{1.75}$ ) ständen acht Metallplätzen nur 4.5 Metallatome gegenüber bzw. 4.7 bei der Zusammensetzung  $Na_{0.7}Cd_{1.65}$ . Dies gibt allerdings nur ein gemitteltes Bild wieder, da erst die genaue Kenntnis der Na/Cd-Verteilung eine Lokalisierung der Leerstellenkonzentration ermöglichen könnte. Es darf aber angenommen werden, daß vorallem die Position Cd3, die bzgl. Cd nur zu 28% belegt ist, zahlreiche Leerstellen aufnehmen sollte.

Die spiegelsymmetrischen Quadratatanionen weisen keine erheblichen Abweichungen von ihrer erwarteten Geometrie auf.

Die leichte trapezartige Verkürzung des QuI an der Bindung C1b-C1b' liegt knapp an der Fehlergrenze. Im QuII ist die Bindung C2a-C2b die kürzeste.

Die Wellungen in den Anionen sind für beide von gleich geringem Ausmaß. Beide sind schalenartig verformt.

Tab. D23 Geometrie der Quadratatanionen (cadmiumreiche Verb.)  
Bindungslängen (pm)

|         |          |           |          |          |           |
|---------|----------|-----------|----------|----------|-----------|
| für QuI | C1a-O1a  | 126.0(10) | für QuII | C2a-O4a  | 125.5(10) |
|         | C1a-C1b  | 146.2(12) |          | C2a-C2b  | 145.7(12) |
|         | C1a-C1a' | 147.0(6)  |          | C2a-C2a' | 147.2(4)  |
|         | C1b-O1b  | 126.7(9)  |          | C2b-O4b  | 124.8(9)  |
|         | C1b-C1b' | 145.6(6)  |          | C2b-C2b' | 146.4(4)  |

Winkel in Grad

|              |            |              |            |
|--------------|------------|--------------|------------|
| O1a-C1a-C1a' | 134.37(79) | O4a-C2a-C2a' | 135.11(77) |
| O1a-C1a-C1b  | 135.52(54) | O4a-C2a-C2b  | 134.88(52) |
| C1b-C1a-C1a' | 89.72(52)  | C2b-C2a-C2a' | 89.95(49)  |
| O1b-C1b-C1b' | 134.83(75) | O4b-C2b-C2b' | 133.10(79) |
| O1b-C1b-C1a  | 134.78(50) | O4b-C2b-C2a  | 136.35(46) |
| C1a-C1b-C1b' | 90.28(53)  | C2a-C2b-C2b' | 90.15(52)  |

Ebenengleichungen:

für QuI  $0.0x + 3.2488y + 11.2594z = 10.4840$

für QuII  $0.0x + 3.1955y - 12.1590z = 0.6364$

Winkel zwischen den Ebenennormalen:  $49.76^\circ$

Auslenkungen der Atome von den Ebenen in pm

|     |       |     |       |
|-----|-------|-----|-------|
| O1a | 4.40  | O4a | -3.98 |
| C1a | -4.91 | C2a | 3.58  |
| C1b | -3.04 | C2b | 4.94  |
| O1b | 3.55  | O4b | -4.53 |

Winkel um die Sauerstoffatome der Quadratatanionen in Grad

|             |            |
|-------------|------------|
| C1a-O1a-Cd1 | 130.47(59) |
| C2a-O4a-Cd2 | 130.29(59) |
| C1b-O1b-Cd3 | 132.32(42) |
| C2b-O4b-Cd3 | 127.21(51) |

E. Erdalkaliquadratate

E.1. Allgemeines

Bei der Diskussion der chemischen Eigenschaften der Erdalkalimetalle werden für gewöhnlich die schwereren Metalle Ca, Sr und Ba getrennt von den leichteren Gruppenmitgliedern Be und Mg behandelt. Diese Unterteilung ist keineswegs rein willkürlicher Natur, vielmehr zeichnen sich die Elemente Ca, Sr und Ba untereinander durch einen hohen chemischen Verwandtschaftsgrad aus, während Be und Mg in stärkerem Maße den Metametallen ähneln.

Die Einbeziehung der Erdalkalitionen in die Chemie anorganischer Quadratsäureverbindungen schien geeignet, den gegenwärtigen Kenntnisstand zu erweitern, da die bisher bearbeiteten Verbindungen überwiegend zweiwertige Übergangsmetalle enthielten.

Von diesen Metallen weist das  $\text{Cd}^{2+}$  bereits einen relativ großen Ionenradius auf, der nahe dem Bereich der Radien der schwereren Erdalkalitionen liegt. Zum Unterschied von  $\text{Cd}^{2+}$  ( $d^{10}$ ) besitzen die Erdalkalitionen Edelgasschalen und sind daher weniger deformierbar. Dieser härtere Ionencharakter sollte auch in der Ionizität der Metall-O-Bindungen zum Ausdruck kommen.

Da die Erdalkalielemente bis einschließlich Ba noch nicht von der Lanthanidenkontraktion betroffen sind, nehmen die Ionenradien relativ große Beträge an, die höhere Koordinationszahlen wahrscheinlich werden lassen, ohne daß durch den Einbau weiterer Elektronen in f-Orbitale die Streukraft der Metallionen für Röntgenstrahlung gegenüber den leichten Elementen Kohlenstoff und Sauerstoff der Quadratate zu sehr ungünstigen Verhältnissen erhöht wird.

Tab. E1 Ionenradien (in pm)  
für KZ 6 Shannon u. Prewitt<sup>38)</sup> Ahrens<sup>33)</sup>

|                  |     |     |                                               |
|------------------|-----|-----|-----------------------------------------------|
| $\text{Be}^{2+}$ | --  | 35  | (Änderung für KZ4 -6%,<br>KZ8 +3%, KZ12 +12%) |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 86  | 66  |                                               |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 114 | 99  |                                               |
| $\text{Sr}^{2+}$ | 127 | 112 |                                               |
| $\text{Ba}^{2+}$ | 150 | 134 |                                               |
| $\text{Zn}^{2+}$ | 89  | 74  |                                               |
| $\text{Cd}^{2+}$ | 109 | 97  |                                               |

E.2. Das  $\text{MgC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

E.2.1. Darstellung

Versuche zur Darstellung eines Magnesiumquadratats erforderten Geduld. Erst nach Monaten entstanden in einem Gelansatz (30 ml 2n  $\text{HNO}_3$ , 15ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 45ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$  + 2m  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ ; 2m  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) farbl., kugelige Kristallaggregate, die bei stärkerer Vergrößerung schlanke, säulenförmige Kristalle erkennen ließen. Eine äußerliche Ähnlichkeit mit dem von Riegler beschriebenen  $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  war besonders auffallend; ebenso konnten die Kristalle der Magnesiumverbindung sehr leicht wie das erwähnte Zinkquadratats senkrecht zur Säulenlängsachse gespalten werden.

Die Vermutung, daß es sich hierbei um eine isotype Mg-Verbindung handeln könnte, schien daher naheliegend.

Im folgenden konnte diese Annahme durch Verbrennungsanalyse, IR-Spektroskopie und Röntgenpulveraufnahmen bestätigt werden.

E.2.2. Analyse

|   | <u>gef.</u> | <u>ber. (%)</u> |
|---|-------------|-----------------|
| C | 23.19       | 23.05           |
| H | 3.77        | 3.87            |

E.2.3. IR-Spektrum

| <u>(in <math>\text{cm}^{-1}</math>)</u> | <u><math>\text{MgC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></u> | <u><math>\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math> (eigenes Präp.)</u> |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 3390 st, verbreitert                    |                                                                      | 3350 st, breit                                                                       |
| 3180 m, Schulter                        |                                                                      |                                                                                      |
| 2290 m, scharf                          |                                                                      | 2290 m, breit                                                                        |
| 2220 m, scharf                          |                                                                      | 2220 m, verbreitert                                                                  |
| 1657 m, scharf                          |                                                                      | 1640 m, scharf                                                                       |
| 1550 st, breit                          |                                                                      | 1520 st, sehr breit                                                                  |
| 1105 st, scharf                         |                                                                      | 1105 st, scharf                                                                      |
| 1095 m, Schulter                        |                                                                      | 1090 s, Schulter                                                                     |
| 780 st, breit                           |                                                                      | 790 st, breit                                                                        |
| 630 st, breit                           |                                                                      | 620 st, sehr breit                                                                   |

E.2.4. Debye-Scherrer-Aufnahme

| $d_{\text{obs}}$ (pm) | $\text{Int}_{\text{obs}}$ | hkl                 | $d_{\text{ber}}$ (PULVER <sup>37)</sup> ) | $\text{Int}_{\text{ber}}$ (LAZY/PULVERIX <sup>34)</sup> ) |
|-----------------------|---------------------------|---------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 741                   | sst                       | 110                 | 740                                       | 1000                                                      |
| 673                   | ss                        | 020                 | 670                                       | 6                                                         |
| 532                   | m                         | $\bar{1}11$         | 533                                       | 268                                                       |
| 463                   | s                         | 111                 | 464                                       | 31                                                        |
| 444                   | s                         | 200                 | 444                                       | 72                                                        |
| 399                   | ss                        | 130                 | 399                                       | 14                                                        |
| 369                   | ss                        | 220                 | 370                                       | 29                                                        |
| 354                   | m                         | $\bar{1}31$         | 354                                       | 208                                                       |
| 333                   | sst                       | 002                 | 332                                       | 425                                                       |
| 319                   | s                         | $\bar{1}12$         | 320                                       | 107                                                       |
| 298                   | m                         | 022                 | 298                                       | 98                                                        |
| 288                   | st                        | 112                 | 289                                       | 175                                                       |
| 267                   | st                        | 240                 | 267                                       | 172                                                       |
| 257                   | s                         | $\bar{2}41$         | 257                                       | 60                                                        |
| 251                   | ss                        | 311                 | 251                                       | 53                                                        |
| 247                   | m                         | { 330               | 247                                       | { 82                                                      |
|                       |                           | { 132               |                                           | { 49                                                      |
| 242                   | st                        | { $\bar{3}31$       | 243                                       | { 172                                                     |
|                       |                           | { $\bar{1}5\bar{1}$ |                                           | { 19                                                      |
| 236                   | s                         | 151                 | 236                                       | 36                                                        |
| 220                   | s                         | $\bar{2}42$         | 219                                       | 48                                                        |
| 211                   | s                         | 061                 | 212                                       | 25                                                        |
| 205                   | s                         | 113                 | 205                                       | 46                                                        |
| 200                   | s                         | $\bar{1}33$         | 200                                       | 62                                                        |
| 197                   | ss                        | $\bar{3}51$         | 196                                       | 25                                                        |
| 192                   | ss                        | 421                 | 192                                       | 18                                                        |
| 188                   | s                         | 133                 | 188                                       | 51                                                        |
| 185                   | ss                        | 440                 | 185                                       | 10                                                        |
| 182                   | ss                        | $\bar{1}71$         | 182                                       | 29                                                        |
| 178                   | s                         | 171                 | 178                                       | 39                                                        |
| 172                   | ss                        | 441                 | 172                                       | 1                                                         |
| 166                   | s                         | $\bar{1}14$         | 167                                       | 20                                                        |

Mit PULVER <sup>37)</sup> verfeinerte Gittermetrik:

a = 900.8(15) pm

b = 1339.4(23) pm  $\beta = 99.53^\circ$

c = 674.2(12) pm  $V_{EZ} = 802.21 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Gitterkonstanten für  $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nach Riegler:

a = 901.2(3) pm

b = 1333.6(3) pm  $\beta = 99.33(2)^\circ$

c = 674.6(2) pm  $V_{EZ} = 800.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

#### E.2.5. Thermisches Verhalten des $\text{MgC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Das  $\text{MgC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde erhitzt und es stellte sich heraus, daß es bei  $91^\circ\text{C}$  etwa 18 Gewichtsprozent verloren hatte, was wenig mehr als der Hälfte des Kristallwassers entspricht (theor. 17.29%).

Riegler berichtete, daß beim  $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  die Entwässerung zum Dihydrat bei  $67^\circ\text{C}$  erfolgt. Bezüglich des hier beschriebenen Mg-Präparats beträgt die Temperaturdifferenz also  $24^\circ$ , was aufgrund der höheren Hydratationsenthalpie des  $\text{Mg}^{2+}$  ( $d^0$ ) verglichen mit  $\text{Zn}^{2+}$  ( $d^{10}$ ) durchaus verständlich ist. Es wurde vermutet, daß sich eine dem bekannten  $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  analoge Mg-Verbindung gebildet hatte. Eine Pulveraufnahme des so behandelten Materials ließ sich kubisch primitiv indizieren, die Gitterkonstante betrug 816(2)pm. Das ist ca. der halbe Wert, der für die kubische Zink-Käfigeinschlußverbindung gefunden wurde <sup>3)</sup> (1626.0(4) pm).

Ein Hinweis auf eine nötige Verdoppelung der Gitterkonstanten konnte aus dem Debyeogramm nicht entnommen werden, ebenso waren keine Linienaufspaltungen sichtbar, die evtl. auf die triklinische Käfigmodifikation <sup>3)</sup> hingedeutet hätten.

Pulverdiagramm des

Dihydrats:

| Int. | d(pm) | hkl |
|------|-------|-----|
| st   | 819   | 100 |
| sst  | 579   | 110 |
| sst  | 410   | 200 |
| m-s  | 364   | 210 |
| m-s  | 272   | 300 |
| m    | 257   | 310 |
| s    | 246   | 311 |
| m    | 204   | 400 |
| ss   | 193   | 411 |
| s    | 187   | 331 |
| s    | 182   | 420 |

E.3.      Das  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

E.3.1.    Darstellung

Größere Kristalle dieses sehr schwerlöslichen Calciumquadratats wurden durch einen Gelansatz gewonnen (30 ml 2n  $\text{HNO}_3$ , 15ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 30 ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$  + 2m  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$  wurden nach dem Gelieren mit 1m  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  überschichtet). Die Kristalle waren farblos und besaßen die Form langgestreckter, vierseitiger Prismen.

Es war auch möglich diese Verbindung aus wssrg. Lsg. darzustellen, wobei hier das im Gel häufig beobachtete Hohlformenwachstum nicht auftrat. Das Verwenden eines Zusatzes von Natriumacetatpuffer begünstigte das Wachstum dickerer Säulen, während ohne Pufferzusatz zwar das gleiche Produkt, jedoch in Form schlanker Nadeln erhalten wurde.

Empfehlenswert erscheint folgendes Mischungsverhältnis:

2 ml 1m  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2 ml 2m  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  und 1 ml 1m  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  wurden vorsichtig mit 2 ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$  überschichtet.

E.3.2.    Infrarotspektrum

|                        |           |                 |
|------------------------|-----------|-----------------|
| (in $\text{cm}^{-1}$ ) | 3200-3400 | st, breit       |
|                        | 2240      | s, scharf       |
|                        | 2170      | s, scharf       |
|                        | 1620      | st, breit       |
|                        | 1170      | m, Schulter     |
|                        | 1155      | m, scharf       |
|                        | 1090      | st, sehr scharf |
|                        | 710       | m, breit        |
|                        | 645       | m, verbreitert  |
|                        | 635       | m, Schulter     |

E.3.3. Analyse und Pulverdiagramm

|    | gef.  | ber. für $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ | (in %)             |
|----|-------|---------------------------------------------------------------|--------------------|
| C  | 24.57 | 24.37                                                         |                    |
| H  | 2.66  | 2.56                                                          |                    |
| Ca | 20.89 | 20.33                                                         | (komplexometrisch) |

Die analytischen Ergebnisse lassen sich gut mit der Formel  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  vereinbaren, ebenso stimmen die gemessene und die aus den später ermittelten Einkristalldaten berechnete Dichte gut überein ( $\rho_{\text{rö}} = 1.84 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.83 \text{ g/cm}^3$ ).

West <sup>2)</sup> berichtete von der Darstellung eines Calciumquadratates, für das er die Formel  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und folgendes Pulverdiagramm angab:

| Tab. E2 | d in pm | d in pm |
|---------|---------|---------|
|         | 905     | 245     |
|         | 834     | 237     |
|         | 656     | 233     |
|         | 570     | 226     |
|         | 545     | 219     |
|         | 473     | 212     |
|         | 441     | 199     |
|         | 416     | 194     |
|         | 387     | 190     |
|         | 368     | 184     |
|         | 355     | 180     |
|         | 337     | 175     |
|         | 325     | 163     |
|         | 314     | 160     |
|         | 302     | 158     |
|         | 284     | 155     |
|         | 275     | 153     |
|         | 269     | 151     |
|         | 259     |         |
|         | 250     |         |

Mit LAFY FULVRIA berechnetes Pulverdiagramm für  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  :

| Tab. E3 | d in pm | Int  | hkl | d in pm | Int | hkl |
|---------|---------|------|-----|---------|-----|-----|
|         | 681     | 1000 | 200 | 186     | 69  | 433 |
|         | 481     | 15   | 220 | 185     | 18  | 204 |
|         | 477     | 93   | 211 | 180     | 21  | 523 |
|         | 431     | 66   | 310 | 179     | 12  | 730 |
|         | 391     | 90   | 301 | 178     | 19  | 224 |
|         | 356     | 180  | 112 | 170     | 33  | 651 |
|         | 340     | 229  | 400 | 169     | 15  | 642 |
|         | 339     | 32   | 321 | 168     | 19  | 613 |
|         | 304     | 17   | 420 | 165     | 11  | 741 |
|         | 303     | 102  | 411 | 164     | 36  | 543 |
|         | 267     | 123  | 510 | 159     | 12  | 633 |
|         | 257     | {    | 53  | 148     | 18  | 534 |
|         |         |      | 107 |         |     |     |
|         | 255     | 42   | 402 |         |     |     |
|         | 251     | 61   | 103 |         |     |     |
|         | 241     | 14   | 440 |         |     |     |
|         | 240     | 56   | 521 |         |     |     |
|         | 236     | 123  | 213 |         |     |     |
|         | 234     | 78   | 530 |         |     |     |
|         | 227     | 22   | 600 |         |     |     |
|         | 223     | 26   | 303 |         |     |     |
|         | 219     | 80   | 512 |         |     |     |
|         | 215     | 55   | 611 |         |     |     |
|         | 212     | 30   | 323 |         |     |     |
|         | 205     | 50   | 541 |         |     |     |
|         | 202     | 51   | 413 |         |     |     |
|         | 196     | 32   | 631 |         |     |     |
|         | 193     | 57   | 710 |         |     |     |
|         | 192     | 17   | 004 |         |     |     |
|         | 189     | {    | 13  |         |     |     |
|         |         |      | 18  |         |     |     |
|         | 188     | 34   | 622 |         |     |     |

Gittermetrik:  $a=1361.5(2)$  pm

$c=767.5(1)$  pm

tetragonales Kristallsystem

Raumgruppe  $I\bar{4}2d$

Die beiden Pulverdiagramme stimmen nicht miteinander überein. Das hier dargestellte Präparat ist offenbar von dem West'schen Material verschieden. Die Möglichkeit, daß die gezüchteten Einkristalle einer metastabilen Phase entsprechen, die beim Pulverisieren in eine andere Form übergeht, scheidet aus, da das experimentelle Debyeogramm meiner Calciumquadratatkristalle gut mit den anhand der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse berechneten Werten übereinstimmt. West stellte sein Quadrat durch direkte Fällung dar, die ein feinteiliges Produkt lieferte. Dabei ist nicht ausgeschlossen, daß es sich um ein nur äußerlich einheitlich erscheinendes Substanzgemisch handelte.

#### E.3.4. Thermischer Abbau und DTA

Schon bei mäßigen Temperaturen war beim thermischen Abbau dieser Substanz ein spürbarer Gewichtsverlust zu verzeichnen.

Dabei blieb allerdings das äußere Erscheinungsbild der Kristalle unverändert. Es traten weder Risse noch Trübungen auf, wie sie sonst in vielen anderen Fällen typisch sind.

Ein weiteres auffälliges Merkmal war, daß das teilweise entwässerte Material an der Luft wieder an Gewicht zunahm, ohne äußere Veränderungen zu erleiden.

Diese Beobachtungen ließen vermuten, daß hier Wassermoleküle reversibel abgegeben und aufgenommen werden konnten. Durch diese Eigenschaft sind z.B. die Zeolithe ausgezeichnet. Darum durfte auch hier mit einer gerüstartigen Struktur gerechnet werden, deren Hohlräume offenbar Wassermoleküle in lockerer Bindung aufnehmen können.

Abb. E1 zeigt den thermischen Abbau bis etwa 200°C. Im Bereich zwischen 20-60°C war eine sehr große Gewichtsabnahme zu beobachten, die sich anschließend fast konstant bei ca. 13.7% hielt. Dies entspricht bei der Summenformel  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  dem Entweichen von 1 1/2 Wassermolekülen pro Formeleinheit.

Die Drehkristallaufnahme eines so behandelten Kristalles zeigte keinerlei Störung des Einkristallcharakters, lediglich einige Reflexe waren in ihren Intensitäten verändert.

Die Reflexe 220, 402 und 422 waren am deutlichsten von dieser Veränderung betroffen. Beim wasserreichen Ausgangspräparat war 220 sehr schwach zu erkennen, im teilentwässerten Produkt jedoch von mittlerer Intensität. Auffällig war auch das Reflexpaar 402 und 422.

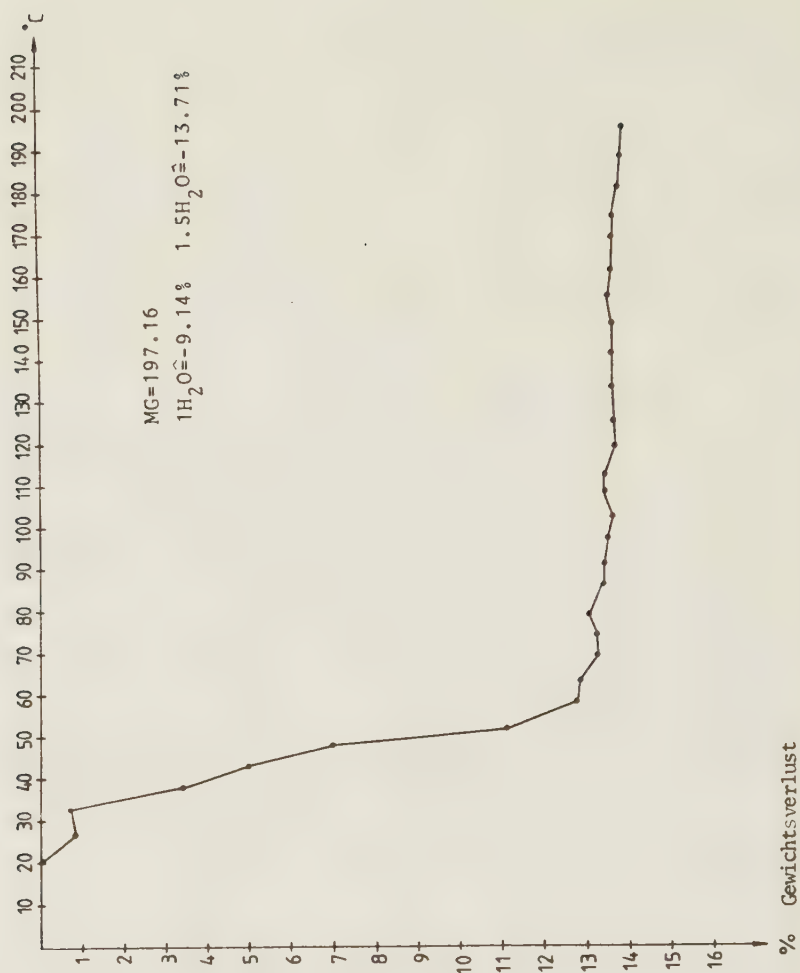


Abb. E1a Thermogravimetrischer Abbau des  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Im voll hydratisierten Präparat war 402 erheblich stärker als 422. Beim partiell dehydratisierten Kristall kehrte sich dieses Verhältnis um, 402 war schwach, 422 von mittlerer Stärke.

Auch beim darauffolgenden Rehydratisieren blieb die Einkristallnatur vollkommen erhalten; die Reflexintensitäten nahmen wieder die ursprünglichen Werte an.

Diese Beobachtungen weisen daraufhin, daß es sich bei der abgegebenen Wassermenge um leicht entfernbare Moleküle gehandelt haben muß, deren Fehlen keine Änderung der tragenden Kristallstruktur verlangt.

In der Differentialthermoanalyse war in Bereich von ca. 25-110°C ein kontinuierlich ansteigender endothermer Reaktionspeak zu sehen, dies dürfte mit der Wasserabgabe erklärbar sein.

Die nächste deutliche Veränderung trat endotherm bei 335°C ein. Erst bei 440°C erschien ein sehr stark exothermer Ausschlag. (Abb.E1b)

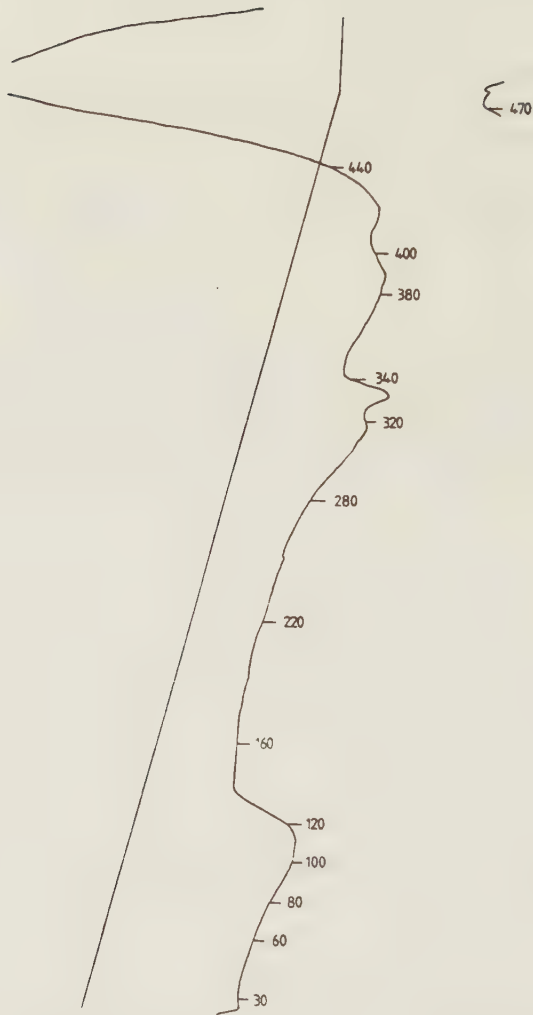


Abb. E1b Thermogramm des  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

E.3.5. Umsetzung des teilentwässerten Produkts  
mit anderen Substanzen

Naheliegend war es zu prüfen, ob außer Wasser auch andere Moleküle von dem partiell dehydratisierten Präparat aufgenommen werden können.

Daher wurde eine Probe des Ausgangsmaterials im Trockenschrank auf  $246^{\circ}\text{C}$  erhitzt, wobei sie ca. 13.7% ihres Gewichts verlor. Das so behandelte Material wurde nun mit den Dämpfen geeignet erscheinender Verbindungen im Exsikkator zur Reaktion gebracht bis keine weitere Gewichtszunahme mehr erzielt werden konnte. Anschließend wurde das aufgenommene Material durch Heizen im Trockenschrank wieder entfernt, und das so erhaltene Präparat wurde für weitere Versuche eingesetzt.

Während der gesamten Versuchsdauer behielten die Kristalle ihre Form bei und zeigten keine Neigung zum Zerfallen.

Es wurden folgende Verbindungen verwendet:

$\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CCl}_4$ .

Die eingesetzte Menge an  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  wog 29.39mg ( $1.4906 \cdot 10^{-4}$  mol). Kapillarkondensation in mit dem bloßen Auge nicht erkennbaren mikroskopischen Rissen kann bei den Umsetzungen nicht ausgeschlossen werden, was die Aufnahme von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{CCl}_4$  erklären könnte.

Tab. E4 Ergebnisse der Versuche

| Molekül                         | Gewichtszunahme            |                                           | $\frac{n_{\text{F1}}}{n_{\text{Fk}}}$ | $V_{\text{F1}}$ in Volumen-%<br>des Elementarzellen-<br>Volumens | Färbung des Reak-<br>tionsproduktes |
|---------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
|                                 | $m_{\text{F1}}(\text{mg})$ | $n_{\text{F1}}(\text{mol} \cdot 10^{-4})$ |                                       |                                                                  |                                     |
| $\text{H}_2\text{O}$            | 4.03                       | 2.24                                      | 1.50                                  | 25.2                                                             | farblos                             |
| $\text{CH}_3\text{OH}$          | 3.28                       | 1.02                                      | 0.68                                  | 25.8                                                             | gelblich                            |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 0.87                       | 0.19                                      | 0.13                                  | 6.9                                                              | "                                   |
| $\text{CH}_3\text{CN}$          | 4.04                       | 0.98                                      | 0.66                                  | 32.4                                                             | "                                   |
| $\text{CCl}_4$                  | 3.89                       | 0.25                                      | 0.17                                  | 15.3                                                             | "                                   |
| $\text{NH}_3$                   | 3.49                       | 2.05                                      | 1.38                                  | 36.0                                                             | "                                   |

(Zugrundgelegte Dichtewerte der Flüssigkeiten in  $\text{g}/\text{cm}^3$ :

$\text{H}_2\text{O}$  1.000/ $4^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{CH}_3\text{OH}$  0.7952/ $15^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  0.79367/ $15^{\circ}\text{C}$ ;

$\text{CH}_3\text{CN}$  0.783/ $20^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{CCl}_4$  1.5924/ $20^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{NH}_3$  0.6067/ $20^{\circ}\text{C}$  unter Druck)<sup>41,55</sup>

### E.3.6. Strukturbestimmung

Die Einkristalle dieser Verbindung bildeten säulenartige, vierseitige Prismen und besaßen z.T. fast quadratischen Querschnitt. Es konnte vermutet werden, daß sie dem tetragonalen Kristallsystem angehörten.

Senkrecht zur Säulenlängsachse war keine Spaltbarkeit zu beobachten, die Bruchflächen waren unregelmäßig. Relativ gut spalten ließen sich die Kristalle parallel zu jeder der vier Prismenflächen.

Es wurden Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen unter Drehung um die Säulenlängsachse und die Normale einer Prismenfläche angefertigt. Dabei offenbarte sich die Längsachse als c-Achse des tetragonalen Kristallsystems, die Prismennormale war die a-Achse. Den Einkristallaufnahmen konnten außer der Beugungssymmetrie und den ungefähren Abmessungen der Elementarzelle auch systematische Auslöschungen entnommen werden.

Diese führten zu einer innenzentrierten Zelle mit einer Gleitspiegelebene des Typs d parallel (110).

Somit standen nur die Raumgruppen  $I\bar{4}2d$  und  $I4_1md$  zur Auswahl, da sie beide die Reflexionsbedingung  $h+k+l=2n$  für hkl und  $2h+l=4n$  für hhl erfüllen und den Aufnahmen keine weiteren Auslöschungen zu entnehmen waren.

Der Kristallhabitus sprach mehr für die  $\bar{4}$ -Achse und tatsächlich erwies sich diese Wahl später als richtig.

Für die Messung der Intensitäten am Nonius CAD4-Diffraktometer wurde ein geeigneter Kristall in ein Markröhrchen gerammt und luftdicht verschlossen, damit durch eine evtl. Wasserabgabe während der Messung keine Verfälschungen in Kauf genommen werden mußten.

Im Bereich  $1^\circ < \theta < 32^\circ$  (MoK $\alpha$ , Graphitmonochromator) wurden 2479 Reflexe hkl und  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  vermessen. Es verblieben 1203 symmetrieunabhängige Reflexe (int. R-Wert 1.15%). Davon besaßen 73 ein  $|H| > 2.5$  und wurden nicht für die Rechnungen verwendet. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur wurden durchgeführt.

Die Pattersonsynthese ließ sich in der Raumgruppe  $I\bar{4}2d$  sinnvoll deuten mit der Annahme, daß Ca die spezielle achtzählige Lage 8d besetzt. Hier steht nur ein freier x-Parameter zur Verfügung, der aus der Pattersoninterkombination  $.62 \ .5 \ .0$  als  $x=.31$  entnommen werden konnte.

Mit der Ca-Lage (8d)  $.31 \ .25 \ .125$  wurde nach vier Zyklen Least-Squares-Verfeinerung eine Differenzfouriersynthese gerechnet, aus der bereits die Lagen der C- und O-Atome des Quadratoms klar ersichtlich waren. Weitere Erhebungen wiesen auf die Wassermoleküle hin. Der konventionelle R-Wert lag bei 30%.

Durch besetzen dieser Leichtatompositionen sank der R-Wert auf 13.7%. Die Inspektion der Differenzfouriersynthese enthüllte nun anisotropes Schwingungsverhalten des Calciumatoms und insgesamt vier Lagen, die für die Besetzung mit Wassermolekülen in Frage kamen. Von diesen Positionen waren zwei 16- und zwei weitere 8-zählige. Da  $Z=8$  war, mußten sich zwanzig Wassermoleküle in der Elementarzelle befinden und somit war klar, daß die in Betracht kommenden Wasserpositionen statistisch unterbesetzt sein mußten. Aufgrund der eingangs beschriebenen Fähigkeit zur reversiblen Wasserabgabe und -aufnahme erscheint diese Konsequenz nicht sonderlich überraschend.

Es galt nun die Lagebesetzungsparameter dieser Wasserpositionen zu verfeinern.

Zunächst wurde für alle Wassermoleküle ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor festgesetzt und nur die Besetzungszahl verfeinert. Anschließend wurden die Temperaturfaktoren und die Besetzungsparameter in mehreren Schritten getrennt voneinander verfeinert. Es wurde dabei besonders darauf geachtet, daß die Differenzfouriersynthese keine nennenswerten Maxima oder Minima im Bereich der Wassermoleküle aufwies und die errechneten Besetzungsfaktoren in vernünftiger Übereinstimmung mit den analytischen Ergebnissen waren.

Durch dieses Vorgehen konnten die R-Werte nochmals deutlich verbessert werden, ebenso nahmen auch die Standardabweichungen der übrigen Parameter geringere Werte an.

Im Falle dieser Wassermoleküle bereitet die Beurteilung der Temperaturparameter besondere Schwierigkeiten.

Der Temperaturfaktor berücksichtigt den Intensitätsabfall bei höheren Beugungswinkeln, der durch die aufgrund thermischer Schwingungen vergrößerte Ausdehnung des streuenden Mediums hervorgerufen wird. Dabei kann hier und auch allg. anhand von Intensitätsmessungen, die bei nur einer Temperatur erfolgten, nicht unterschieden werden, ob dies tatsächlich die Auswirkung thermischer Bewegung ist oder ob lediglich eine statische Auslenkung aus der Ruhelage erfolgt ist, die rechnerisch zu den gleichen Ergebnissen führt.

Dementsprechend sollte der relativ hohe Temperaturfaktor des  $H_2O_4$  nicht als thermische Größe verstanden werden, sondern als rechnerische Korrektur, die die Ausdehnung der Elektronendichte über einen größeren Bereich als den, der durch den Atomformfaktor vorausgegeben wird, berücksichtigt.

Welchen Anteil hierzu Temperaturbewegung bzw. statische Auslenkung beiträgt, kann nicht ohne weiteres entschieden werden. Dazu wären Messungen bei verschiedenen Temperaturen nötig, die jedoch aufgrund des relativ engen hier nutzbaren Temperaturbereiches von geringerer Aussagekraft sein dürften.

Interessant wäre jedoch die Vermessung von teilweise entwässerten und auch mit geeigneten Molekülen resolvatisierten Kristallen.

(Kristallographische Daten und Atomparameter s. Tab. E5/E6)

Tab. E 5      Kristallographische Daten für  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

|                                              |                                                                                                                                           |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallform und                             | vierkantige Säule                                                                                                                         |
| -abmessungen                                 | ca. $0.2 \times 0.2 \times 0.7 \text{ mm}^3$                                                                                              |
| Kristallsystem                               | tetragonal                                                                                                                                |
| Raumgruppe                                   | $I\bar{4}2d$                                                                                                                              |
| Reflexionsbedingungen                        | $hkl \quad h+k+l=2n$<br>$Ok1 \quad (k+l=2n)$<br>$hh1 \quad 2h+l=4n \quad (l=2n)$<br>$h00 \quad (h=2n)$<br>$hh0 \quad (h=2n)$              |
| Gitterkonstanten                             | $a=1361.5(2) \text{ pm}$<br>$c=767.5(1) \text{ pm}$<br>$V_{EZ}=1422.7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$                                            |
| Molekulargewicht                             | 197.16                                                                                                                                    |
| Dichte                                       | $\rho_{r\ddot{o}}=1.84 \text{ g/cm}^3$<br>$\rho_{\text{exp}}=1.83 \text{ g/cm}^3$ (Schwebemethode,<br>$\text{CHBr}_3/\text{Cyclohexan}$ ) |
| Formeleinheiten in der EZ                    | 8                                                                                                                                         |
| linearer Schwächungskoeff.                   | $8.48 \text{ cm}^{-1} \text{ (MoK}\alpha\text{)}$                                                                                         |
| $\theta$ -Bereich                            | $1^\circ < \theta < 32^\circ$                                                                                                             |
| symmetrieunabhängige Reflexe                 | 1203 (gemessen 2479)                                                                                                                      |
| davon $\frac{F_0}{F} \geq 2.5\%$             | 73                                                                                                                                        |
| Daten-R-Wert                                 | 1.15%                                                                                                                                     |
| N/Np                                         | 19.5                                                                                                                                      |
| R-Werte                                      | $R=3.65\% \quad R_w=3.65\% \quad R_g=4.49\%$                                                                                              |
| Gewichtungsschema                            | w=1                                                                                                                                       |
| Wellung der letzten Differenzfouriersynthese | $+1.04/-0.97 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$                                                                                     |

Tab. E 6 Parameter für  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

| Atom              | x         | y        | z         | $u_{11}$  | $u_{22}$                                          | $u_{33}$  | $u_{23}$   | $u_{13}$  | $u_{12}$  |
|-------------------|-----------|----------|-----------|-----------|---------------------------------------------------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Ca                | .3093(1)  | .2500    | .1250     | .0211(3)  | .0160(3)                                          | .0109(2)  | -.0016(3)  | .0000     | .0000     |
| O1                | .6548(1)  | .7670(2) | .4266(2)  | .0167(9)  | .0512(16)                                         | .0143(8)  | -.0012(9)  | .0024(6)  | -.0024(9) |
| O2                | .4146(2)  | .7696(3) | .4156(3)  | .0170(9)  | .1022(28)                                         | .0194(10) | .0001(12)  | -.0043(7) | .0093(12) |
| C1                | .5852(2)  | .7580(3) | .5319(3)  | .0152(10) | .0377(16)                                         | .0123(9)  | -.0004(11) | -.0011(8) | .0015(12) |
| C2                | .4784(2)  | .7590(3) | .5306(3)  | .0151(11) | .0535(20)                                         | .0145(9)  | -.0012(14) | -.0005(8) | .0040(13) |
| H <sub>2</sub> O1 | .4673(5)  | .1422(5) | .1141(13) | .0765(25) | Besetzungszahl (bezogen auf die allg. Lage (16e)) |           |            |           |           |
| H <sub>2</sub> O2 | .4812(8)  | .2034(8) | .1133(18) | .0291(28) | .5281(82)                                         | .1907(63) |            |           |           |
| H <sub>2</sub> O3 | .4784(10) | .2500    | .1250     | .0267(31) | .1029(38)                                         |           |            |           |           |
| H <sub>2</sub> O4 | .0000     | .0000    | .1784(15) | .1552(43) | .4383(61)                                         |           |            |           |           |

Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form:  $\exp(-2\pi^2(u_1 h^2 a^{*2} + \dots + 2u_1 h k a^* b^{*} + \dots))$

### E.3.7. Strukturbeschreibung und Diskussion

#### a) Die Koordination des Calciums

Die Calciumionen werden sowohl von Quadratatsauerstoffatomen als auch von Wassermolekülen koordiniert.

Zunächst soll auf die Funktion der zum Quadratatanion gehörenden Sauerstoffatome eingegangen werden.

Das Ca ist von vier Atomen O1 (2x 237.7 pm; 2x 260.7 pm) und von zwei Atomen O2 (2x 232.6 pm) umgeben. Die O1-Atome liegen dabei annähernd mit dem Ca-Atom in einer Ebene, die parallel (100) verläuft (Abb. E3). Sehr deutlich ist dabei zu erkennen, daß zwei O1-Atome zu ein und demselben Quadratatsauerstoffatom gehören und Ca chelatartig binden. Aus Symmetriegründen sind diese Bindungen gleich lang (260.7 pm), sie sind aber länger als die vier anderen Ca-O-Abstände. Jedes an der chelatartigen Bindung beteiligte O-Atom ist noch mit einem weiteren Ca-Atom im Abstand 237.7 pm verknüpft. Die Atome O2 haben nur einen Ca-Nachbarn (232.6 pm).

Abb. E2 zeigt einen Blick entlang der c-Achse auf die Elementarzelle. Aus der stark perspektivischen Darstellung ist erkennbar, daß sich um den Ursprung der Elementarzelle und auch um  $1/2$  O  $1/4$  Hohlräume bilden, die zu Kanälen werden, wenn man sich viele Zellen aneinander gereiht denkt.

Da die y-Parameter der Quadratatsauerstoffatome nicht exakt .75 betragen, ist der Kanal um O O O geringfügig weiter als der um  $1/2$  O  $1/4$ . Der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Quadratatsauerstoffatomen mißt ungefähr die Hälfte der a-Achse, also ca. 681 pm.

Bei der Beurteilung der Kanalweite darf aber nicht die Ausdehnung des  $\pi$ -Elektronensystems des Quadratatsauerstoffatoms vernachlässigt werden.

Man darf annehmen, daß sich dieses um ca. 165-170 pm über die Ebene des Quadratates erhebt, d.h. es müssen noch etwa 330-340 pm vom Kanaldurchmesser abgezogen werden, was zu dem Ergebnis von ca. 340-351 pm führt.

Dies entspricht der engsten Stelle des Kanals. Es muß allerdings noch auf zwei weitere Aspekte verwiesen werden.

Erstens liegen sich auf einer Höhe bzgl. der c-Achse nur immer zwei Quadratatsauerstoffatome gegenüber, während die anderen beiden durch die  $\bar{4}$ -Achse um  $90^\circ$  gedreht tiefer als die ersteren abgebildet werden.

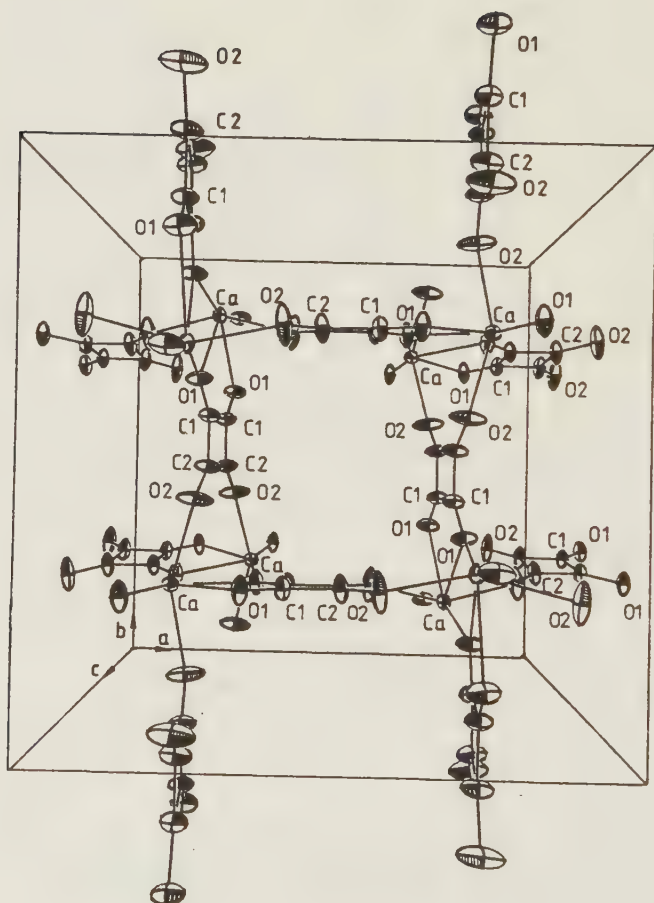


Abb. E2

Struktur des  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  Blickrichtung  $\bar{c}$

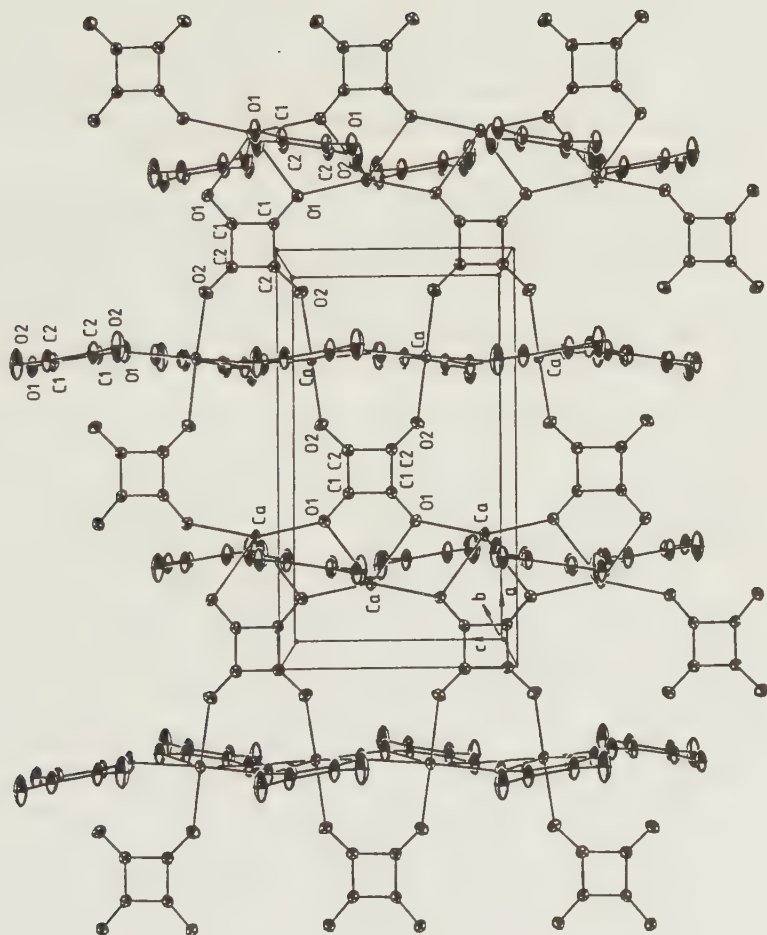


Abb. E3

Struktur des  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Blickrichtung  $\vec{b}$

Da die z-Parameter der betroffenen O-Atome und vor allem der C-Atome nahe bei 0.5 liegen, und die c-Achse nicht besonders lang ist, liegt keine große Verschiebung vor. Diese strukturelle Besonderheit könnte vielleicht bei dem zeolithartigen Verhalten eine Rolle spielen, wenn man sich im Bereich der kritischen Grenzgröße bewegt. Es ist auch daran zu denken, daß das angesprochene  $\pi$ -Elektronensystem sicher leicht polarisiert werden kann, wodurch die für Molekülwanderungen wichtige effektive Kanalweite noch etwas größer sein dürfte als errechnet.

Eine andere Darstellung der Struktur ist in Abb. E3 gewählt. Hier richtet sich der Blick entlang  $\vec{b}$  auf einen flächigen Verband, der sich parallel (010) unendlich erstreckt und als eine der vier Kanalwände fungiert. Senkrecht dazu stehen ähnliche Ebenen, die zwei weiteren Wandungen entsprechen. Die vierte Wand wurde aus Übersichtsgründen nicht mitgezeichnet. Auch diese Wände besitzen Öffnungen, wie die Abb. E3 zeigt.

Die Weite dieser Fensteröffnungen läßt sich aus der Länge der Flächendiagonalen des Rechtecks abschätzen, das durch die vier Sauerstoffatome zweier in Richtung der c-Achse aneinander angrenzender Quadrationen gebildet wird. Die Kantenlänge eines Quadrats mißt etwa 330 pm, der Abstand benachbarter Quadratsätze beträgt ca. 440 pm. Somit errechnet sich die Flächendiagonale zu 550 pm. Es muß allerdings noch der Atomradius des Sauerstoffatoms berücksichtigt werden. Für Oxidionen wäre ein Betrag von  $2 \times$  ca. 130 pm abzuziehen. Da aber hier natürlich den O-Atomen erheblich schwächerer Ionencharakter beizumessen ist, liegt die lichte Weite der Öffnungen sicher über 290 pm.

Dieser Raum dürfte ohne weiteres geeignet sein, einem Wassermolekül das Durchschlüpfen zu ermöglichen.

Aufgrund der Dimensionen besteht kein Zweifel, daß die Kanäle in Richtung der c-Achse laufen; in Richtung  $\vec{a}$  sind sie durch relativ enge Fenster miteinander verbunden.

Diese Betrachtungsweise muß allerdings noch präzisiert werden.

Bisher wurde das koordinative Verhalten der Wassermoleküle nicht berücksichtigt.  $H_2O_4$  befindet sich mitten im Kanal und ist von Ca zu weit entfernt, um einen koordinierenden Effekt auszuüben.

Anders verhält es sich mit  $H_2O_{1,2,3}$ . Diese liegen alle in der Nähe des Ca-Ions und zwar so, daß sie die oben angesprochenen Fensteröffnungen verschließen.

Es stellt sich die Frage, welche Wassermoleküle nun bei der Teilentwässerung zu  $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  betroffen sind, und wo in der Elementarzelle sich die restlichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle befinden könnten. Prädestiniert für eine leichte Dehydratisierung scheint  $\text{H}_2\text{O}_4$  zu sein, da jedoch insgesamt 1 1/2 Moleküle pro Formeleinheit leicht entfernt werden konnten und dabei auch der Reflex 220 in seiner Intensität erheblich verändert wurde, müssen noch andere Wasserpositionen betroffen sein.

Der Aufenthaltsort des verbleibenden Kristallwassers könnte natürlich nur anhand einer genauen Intensitätsmessung am teilentwässerten Kristall bestimmt werden. Aus chemischen Gesichtspunkten darf aber erwartet werden, daß diese acht Wassermoleküle pro Elementarzelle die acht Ca-Ionen an der Stelle koordinieren sollten, die im vorausgegangenen als Fensteröffnung bezeichnet wurde.

Die Beurteilung der koordinativen Rolle der Wassermoleküle im Ausgangsmaterial ist etwas problematischer.

$\text{H}_2\text{O}_4$  kann aus diesen Überlegungen ausscheiden, da es keinen geeignet knappen Abstand mit Ca ausbildet. Die Abstände, die zwischen Ca und  $\text{H}_2\text{O}_{1,2,3}$  auftreten, liegen alle in dem Bereich, der für Ca-O-Bindungen verträglich ist (230.2-260.6 pm).

Betrachtet man die Ortsparameter der  $\text{H}_2\text{O}_{1,2,3}$ , so fällt auf, daß die x- und z-Parameter praktisch gleich sind, die y-Parameter reichen von ca. .14 bis .25 mit Schritten von etwa 5/100 dazwischen. Selbst bei der relativ langen a-Achse würde dies zu sehr kurzen Abständen zwischen diesen O-Atomen führen.

Daher können  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_3$  nicht an das Ca gebunden sein, das von  $\text{H}_2\text{O}_1$  koordiniert ist. Umgekehrt kann ein Ca kein  $\text{H}_2\text{O}_1$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  tragen, wenn es mit  $\text{H}_2\text{O}_3$  verbunden ist.  $\text{H}_2\text{O}_2$  an Ca wiederum schließt  $\text{H}_2\text{O}_1$  und  $\text{H}_2\text{O}_3$  und ein weiteres  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus.

Diese Feststellungen bergen keinen Widerspruch in sich, da ja die Wasserlagen statistisch unterbesetzt sind und zwischen den  $\text{H}_2\text{O}_1$  der kürzeste Abstand 294.0 pm mißt, was ohne weiteres erlaubt, daß zwei Moleküle  $\text{H}_2\text{O}_1$  an dasselbe Ca-Ion gebunden sind. Unter Berücksichtigung der Besetzungszahlen der Wassermoleküle und der Tatsache, daß nicht zwei  $\text{H}_2\text{O}_2$  an demselben  $\text{Ca}^{2+}$  gebunden sein können, errechnet sich die Bindungsordnung aus den einzelnen Ca-O-Abständen zu 1.99 (Tab. E7).

Im vorliegenden Fall ergibt sich bei Verwendung der vier O1-, zwei O2- und des H<sub>2</sub>O1-Abstandes ein Mittelwert von 246 pm, der genau mit dem Literaturdurchschnittswert <sup>7)</sup> für siebenfache Sauerstoffkoordination des Ca übereinstimmt.

Ferraris <sup>39)</sup> beschreibt in der Kristallstruktur des Pharmakolits, CaHAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, acht Ca-O-Abstände von 232.6 bis 296.2 pm, dabei nennt er zwei Ca-H<sub>2</sub>O-Entfernungen mit 239.5 und 243.0 pm.

Achtfache Sauerstoffkoordination tritt im Calciumtartrat-Tetrahydrat auf. Ambady <sup>40)</sup> berichtet hierzu von Ca-O-Bindungsabständen im Bereich von 239-254 pm. Zwei Ca-Wasser-Entfernungen betragen 247 und 248 pm.

| Tab. E7 | Ca-O-Abstände        | Bindungsordnung | Besetzungszahl<br>für H <sub>2</sub> O |
|---------|----------------------|-----------------|----------------------------------------|
| (in pm) | Ca-H <sub>2</sub> O3 | 230.2(14) 2x    | 0.3639                                 |
|         | Ca-O2                | 232.6(4) 2x     | 0.3441                                 |
|         | Ca-O1                | 237.7(2) 2x     | 0.3061                                 |
|         | Ca-H <sub>2</sub> O2 | 242.7(11) 2x    | 0.2735                                 |
|         | Ca-H <sub>2</sub> O1 | 260.6(7) 2x     | 0.1862                                 |
|         | Ca-O1'               | 260.7(2) 2x     | 0.1859                                 |
|         |                      |                 | .10                                    |
|         |                      |                 | .19                                    |
|         |                      |                 | .53                                    |

(Gestrichene Atome gehen aus ungestrichen durch Symmetrieeoperation hervor)

| Tab. E8       | Winkel am Ca   | (nur Quadratat-O)                              |
|---------------|----------------|------------------------------------------------|
| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome<br>voneinander in pm |
| O2/O2'        | 153.13(12)     | 452.5                                          |
| O2/O1         | 94.84(9)       | 346.3                                          |
| O2/O1'        | 90.64(9)       | 334.4                                          |
| O2/O1''       | 79.62(9)       | 316.6                                          |
| O2/O1'''      | 78.77(9)       | 313.8                                          |
| O1/O1'        | 156.27(8)      | 465.3                                          |
| O1/O1''       | 138.01(7)      | 465.4                                          |
| O1/O1'''      | 65.70(5)       | 271.1                                          |
| O1'/O1''      | 72.42(6)       | 308.0                                          |

b) Das Quadratanion

Aus Gründen der Kristallsymmetrie ist nur zwischen zwei C-O- und drei C-C-Bindungslängen zu unterscheiden.

Tab. E9 Bindungslängen und Bindungswinkel

|         |        |          |           |            |           |
|---------|--------|----------|-----------|------------|-----------|
| (in pm) | C1-C1' | 144.6(3) | O1-C1-C1' | 130.78(24) | (in Grad) |
|         | C2-C2' | 147.0(3) | O1-C1-C2  | 138.75(22) |           |
|         | C2-C1  | 145.4(4) | C1'-C1-C2 | 90.47(20)  |           |
|         | C1-O1  | 125.1(3) | O2-C2-C1  | 134.64(24) |           |
|         | C2-O2  | 124.7(4) | O2-C2-C2' | 135.83(26) |           |
|         |        |          | C1-C2-C2' | 89.52(20)  |           |

Es fällt dabei besonders auf, daß die Kante C1-C1', die der chelatartigen Koordination des Ca angehört, merklich kürzer als die gegenüberliegende Kante C2-C2' ausfällt. Der Abstand C1-C2 liegt zwischen diesen beiden Werten. Die Unterschiede liegen hier außerhalb der Fehlergrenzen, so daß eine Erklärung durch chemische Gesichtspunkte versucht werden könnte.

Naheliegender wäre es, an eine geringfügige Doppelbindungsfixierung in der Bindung C1-C1' zu denken. Das sollte sich natürlich auch auf die C-O-Bindungsabstände auswirken. Hier können aber keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden. Erwartungsgemäß sollte dann nämlich die Bindung C1-O1 länger und C2-O2 kürzer ausfallen.

Bei der üblichen Korrelation der Bindungslänge mit der Bindungsordnung muß jedoch auch ein Blick auf die räumliche Umgebung des betrachteten Moleküls gerichtet werden, um nicht Effekte, die auf rein sterische Verzerrungen zurückzuführen sind, in die Diskussion der Bindungsordnung miteinzuschleppen.

Ein solcher Fall kann hier vorliegen. Wie bekannt koordinieren O1 und O2 das Ca-Ion in ganz unterschiedlicher Weise. O1 formt zu Ca die Chelatbindung und steht darüberhinaus mit einem weiteren Ca-Ion in engem Kontakt.

O2 dagegen ist nur an ein einziges Ca gebunden.

Es ist nun zu überlegen, daß nicht nur O1/O1' das Ca in der Chelatbindung umklammern, sondern dadurch auch umgekehrt eine zusammenziehende Wirkung auf diese Seite des Quadratanions ausgeübt wird.

Gewisse Anhaltspunkte für diesen Standpunkt können den CCO-Bindungswinkeln entnommen werden.

Nur Winkel, in denen O1 als Schenkelatom vertreten ist, weichen deutlich von dem idealen Wert von  $135^\circ$  ab. Die anderen jedoch stimmen mit ihm recht gut überein.

Die CCC-Winkel sind offenbar keinen wesentlichen Verzerrungseinflüssen unterworfen.

Aufgrund der hier vorliegenden Befunde scheint sich also kein Hinweis zu ergeben, der unzweifelhaft gegen eine weitestgehende Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems sprechen könnte.

Die Wellung des Quadratgerüsts ist sehr gering.

Bestenfalls läßt sich von einer schwachen bisphenoidischen Verzerrung sprechen.

Tab. E 10

Ebenengleichung:  $0.0x + 13.4444y + 1.2111z = 10.8403$

Abweichungen von der Ebene in pm:

|    |       |     |      |
|----|-------|-----|------|
| C1 | -.51  | C1' | 0.51 |
| C2 | 0.74  | C2' | -.74 |
| O1 | -1.13 | O1' | 1.13 |
| O2 | 0.96  | O2' | -.96 |

einige Winkel um O:

(in Grad)

|           |                       |          |
|-----------|-----------------------|----------|
| C1-O1-Ca' | 140.81(16)            |          |
| C1-O1-Ca  | 103.01(14)            | (Chelat) |
| Ca'-O1-Ca | <u>113.22(7)</u>      |          |
|           | $\varnothing = 119.0$ |          |
| C2-O2-Ca  | 142.46(21)            |          |

#### E.4. Das $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

##### E.4.1. Darstellung

Gute Einkristalle dieser schwerlöslichen Verbindung ließen sich durch Kristallisation im Kieselgel erhalten. Die besten Ergebnisse erbrachte folgender Ansatz:

30ml 2n  $\text{HNO}_3$ , 30ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 90ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ -Lsg. + 2m  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$  wurden nach dem Gelieren mit 1m  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. überschichtet. Im Verlaufe etlicher Tage wuchsen farblose, klare Kristalle heran, die platten Habitus und rautenähnliche Gestalt besaßen. Bei stärkerer mechanischer Belastung zeigten diese eine blättrige Spaltbarkeit in einer Ebene senkrecht zu der später als  $a^*$ -Achse definierten Richtung.

Es war auch möglich die Verbindung aus wssrg. Lsg. zu züchten. Die beiden nachstehenden Mischungsverhältnisse lieferten relativ gut ausgebildete Kristalle:

1ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 1ml 1m  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  überschichtet mit 1 ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$  bzw. 2ml 1m  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 2ml 2m  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  + 1ml 1m  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  überschichtet mit 2ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ .

Die Verwendung eines Puffergemisches war offenbar ohne Einfluß auf die Kristallisation.

##### E.4.2. Analytische Ergebnisse

Die Elementaranalyse lieferte folgende Ergebnisse:

|    | gef.        | ber. für $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | (in %)                              |
|----|-------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Sr | 34.78       | 34.54                                                       | (komplexometrisch)                  |
| C  | 14.12-15.83 | 18.94                                                       | $\text{H}_2\text{O}$<br>ber. 21.30% |
| H  | 2.48        | 2.38                                                        | gef. 21.95%                         |

Mit Ausnahme des C-Wertes, der erheblich streut, stimmen die gefundenen Elementgehalte gut mit den theoretischen Werten überein.

Diese Diskrepanz liefert allerdings kein hinreichendes Argument, um die angegebene Summenformel in Zweifel zu ziehen.

So stimmen die gemessene und die berechnete Dichte gut überein ( $\rho_{\text{exp}} = 2.19 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{rö}} = 2.20 \text{ g/cm}^3$ ), außerdem ergab die gut verfeinerte Strukturrechnung keinerlei Anhaltspunkte für eine andere Zusammensetzung.

Die abweichenden C-Werte können leicht mit der Bildung von  $\text{SrCO}_3$  erklärt werden, das sich erst bei relativ hohen Temperaturen unter Abgabe von  $\text{CO}_2$  zersetzt. Auf die H-Werte hat dies natürlich keinen Einfluß.

#### E.4.3. Thermischer Abbau und DTA

Die thermogravimetrische Untersuchung des Kristallwasserabbaus zeigte, daß die Ausgangsverbindung bis ca.  $50^\circ\text{C}$  stabil war; anschließend wurden zwei Moleküle Wasser pro Formeleinheit abgegeben (theor. Gewichtsverlust 14.20%; exp. ca. 14.4%). Diese Monohydratstufe scheint im Temperaturbereich zwischen  $70$  und  $160^\circ\text{C}$  weitgehend beständig zu sein. Erst bei höherer Temperatur fiel ein ernsthafter, weiterer Gewichtsverlust auf, der sich schließlich bei knapp unter 22% einpendelte (theor. Gewichtsabnahme für  $\text{SrC}_4\text{O}_4$  21.30%). (Abb. E4a)

Schon bei der ersten nachweisbaren Wasserabgabe trübten sich die vorher klaren Kristalle, ihre Form blieb allerdings erhalten. Von einem in einem Markröhrchen befestigten Einkristall, der auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt worden war, wurde eine Drehkristallaufnahme angefertigt. Diese ähnelte einer Aufnahme wie sie bei starker Dejustierung eines Kristalles entsteht. Die einzelnen Reflexpunkte waren jedoch sehr scharf und ließen keinerlei Ausschwängung erkennen. Dieses Ergebnis kann so interpretiert werden, daß der zur Monohydratstufe entwässerte Kristall seinen Einkristallcharakter in weiten Bereichen behalten hat, die jedoch um gewisse Beträge gegeneinander verdreht wurden, wodurch die starken Dejustierungserscheinungen bedingt wurden. Die später noch eingehend zu diskutierende Schichtstruktur des  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  läßt einen derartigen Vorgang verständlich erscheinen.

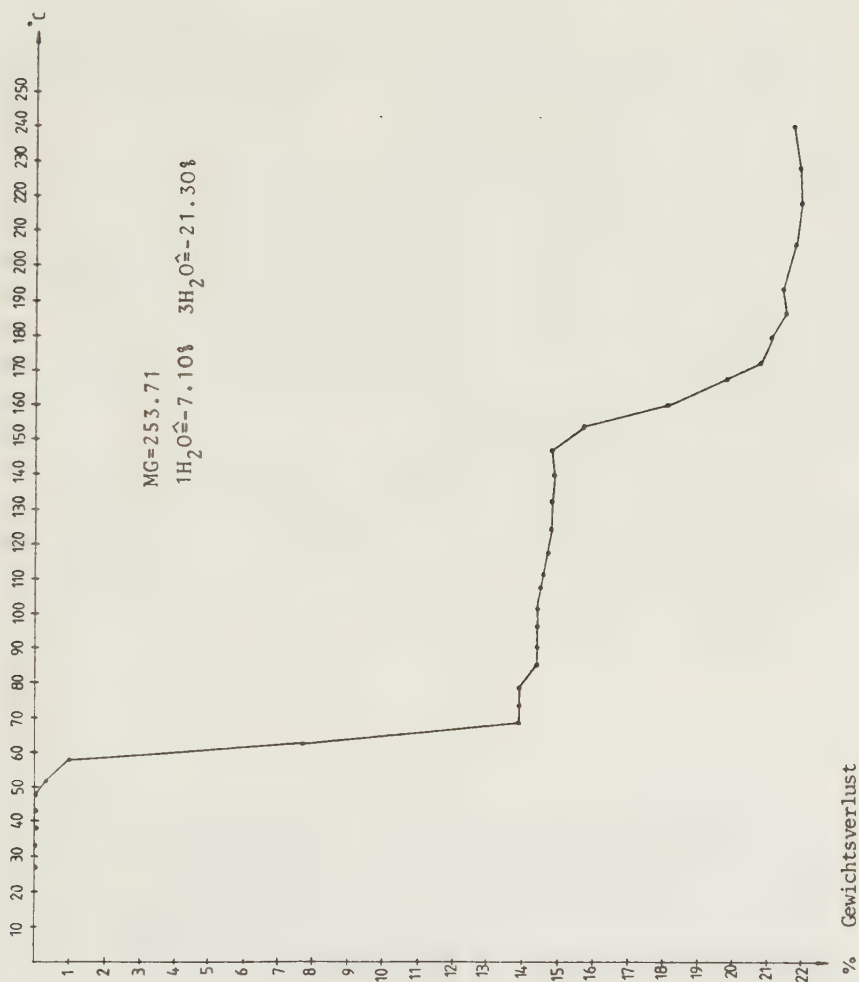


Abb. E4a Thermogravimetrischer Abbau des  $SrC_4O_4 \cdot 3H_2O$

Möglicherweise lassen sich schonendere Methoden des Wasserabbaus finden, die zu der gleichen Hydratstufe führen und die Einkristallnatur weniger stören als der hier durchgeführte thermische Abbau. Eine Möglichkeit wäre eventuell die bei niedrigen Temperaturen ablaufende Gefrieretrocknung.

Es wurde versucht eine pulverisierte Probe der Hydratstufe durch Befeuchten mit Wasser wieder in das Ausgangsmaterial umzusetzen. Ein von diesem Produkt aufgenommenes Debyeogramm stimmte sehr gut mit dem Pulverdiagramm des  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  überein. Der Rehydratisierungsversuch mit dem teilentwässerten Einkristall führte zu einer Drehkristallaufnahme, die keine weitere Störung des Einkristallcharakters verriet. Allerdings ist bei der erheblichen Dejustierung eine Indizierung und damit eine Aussage über den Rehydratisierungserfolg nicht möglich.

Ein Kristall der vollständig entwässerten Verbindung lieferte eine Drehkristallaufnahme, die einer guten Pulveraufnahme sehr ähnlich war. Offenbar führte hier die Entfernung des restlichen Wassers zu einem völligen Umbau der Struktur.

Ein Rehydratisierungsversuch blieb hier den Pulveraufnahmen und den IR-Spektren zufolge erfolglos.

#### DTA

Das Thermogramm des  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  enthielt bei  $94^\circ\text{C}$  einen relativ scharfen, endothermen Reaktionspeak, der offenbar mit der Entwässerung zum Monohydrat in Verbindung gebracht werden kann. Im Bereich zwischen  $160$  und  $180^\circ\text{C}$  fiel ein breiter Ausschlag auf, der auf eine weitere endotherme Veränderung hindeutete. Dies könnte mit der Entfernung des restlichen Kristallwassers in Zusammenhang stehen. Weitere eindeutig interpretierbare Peaks waren nicht zu finden. (Abb. E4b)

Die Pulveraufnahme des DTA-Rückstandes und der bis  $290^\circ\text{C}$  erhitzten Substanz waren weitgehend gleich. (Tab. E11)



Abb. E4b Thermogramm des  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tab. E11 Pulverdiagramme

Hydratstufe rehydrat. Probe  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (berechnet mit LAZY/  
PULVERIX)

| Int. | d(pm) | Int. | d(pm) | Int. | d(pm) | hkl                |
|------|-------|------|-------|------|-------|--------------------|
| sst  | 700   | s    | 738   | 115  | 734   | 010                |
| m    | 656   | sst  | 684   | 1000 | 656   | 100                |
| m    | 591   | ss   | 591   | --   | --    | --                 |
| m    | 528   | ss   | 514   | 59   | 511   | 110                |
| sst  | 399   | m    | 467   | 280  | 469   | 1 $\bar{1}$ 0      |
| s    | 373   |      |       | 217  | 461   | 01 $\bar{1}$       |
| st   | 351   | ss   | 428   | 52   | 428   | 1 $\bar{1}\bar{1}$ |
| ss   | 329   | m    | 387   | 205  | 385   | 012                |
| s    | 318   | st   | 375   | 147  | 377   | 021                |
| ss   | 304   |      |       | 194  | 376   | 002                |
| m    | 287   | s    | 347   | 57   | 348   | 112                |
| s    | 270   | s    | 336   | 83   | 335   | 102                |
| s    | 264   | s    | 319   | 71   | 318   | 10 $\bar{2}$       |
| m    | 259   | m    | 309   | 100  | 311   | 1 $\bar{2}\bar{1}$ |
| m    | 249   |      |       | 31   | 309   | 210                |
| m    | 240   |      |       | 25   | 309   | 1 $\bar{2}$ 0      |
| m    | 235   |      |       | 115  | 307   | 201                |
| s    | 227   |      |       | 50   | 306   | 211                |
| st   | 220   | st   | 292   | 344  | 290   | 2 $\bar{1}$ 0      |
|      |       | m    | 275   | 146  | 275   | 12 $\bar{1}$       |
|      |       | s    | 264   | 94   | 270   | 221                |

bis 290°C erhitzte Probe:

| Nr. | Int. | d(pm) | hkl | Nr. | Int. | d(pm) | hkl |
|-----|------|-------|-----|-----|------|-------|-----|
| 1.  | s    | 842   | -   | 12. | m    | 202   | 300 |
| 2.  | st   | 605   | 100 | 13. | m    | 192   | 310 |
| 3.  | m    | 432   | 110 | 14. | st   | 183   | 311 |
| 4.  | s    | 396   | -   | 15. | ss   | 175   | 222 |
| 5.  | sst  | 350   | 111 | 16. | m    | 168   | 320 |
| 6.  | m    | 303   | 200 | 17. | s    | 162   | 321 |
| 7.  | m    | 272   | 210 | 18. | ss   | 151   | 400 |
| 8.  | m    | 265   | -   | 19. | m    | 147   | 410 |
| 9.  | st   | 247   | 211 | 20. | s    | 143   | 330 |
| 10. | ss   | 226   | -   | 21. | m    | 139   | 331 |
| 11. | sst  | 214   | 220 | 22. | s    | 136   | 420 |

Die Reflexe Nr. 1.), 4.) und 10.) fehlten auf der Debye-Scherrer-Aufnahme des DTA-Rückstandes.

Werden die Reflexe Nr. 1.), 4.), 8.) und 10.) nicht berücksichtigt, so läßt sich diese Aufnahme kubisch primitiv mit einer Gitterkonstante von 607 pm indizieren.

#### E.4.4. IR-Spektren

Die IR-Absorptionen des  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , des Monohydrates und des bis 290°C erhitzten Produktes unterschieden sich sehr deutlich.

| $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Monohydrat        | 290°C (in $\text{cm}^{-1}$ )     |
|----------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| 3400 st, breit                                     | 3400 sst, s.breit | 3400 m, breit                    |
| 3060 m                                             |                   | 3075 m                           |
|                                                    | 2910 m, Schulter  | 2900 m                           |
|                                                    | 2620 s, breit     | 2610 m                           |
|                                                    | 2250 m            | 2210 m, scharf mit Schulter 2240 |
|                                                    | 2210 m            | 2125 s                           |
| 1590 st                                            |                   |                                  |
| 1510 sst, s.breit                                  | 1510 sst, breit   | 1495 sst, s.breit mit            |
|                                                    |                   | 1475 Schulter 1560               |
| 1145 s, scharf                                     | 1115 st, scharf   | 1112 sst, s.scharf               |
| 1080 s, scharf mit Schulter 1090                   | 1070 st, scharf   | 1090 st, s.scharf                |
|                                                    |                   | 1070 st, s.scharf                |
| 800 s, verbreitert                                 |                   | 770 m, breit                     |
| 670 s-m, breit                                     |                   |                                  |
| 655 s, scharf                                      |                   |                                  |
| 640 m                                              | 630 m, s.breit    |                                  |
| 357 s                                              | 397 m, s.scharf   | 340 sst, scharf                  |
|                                                    | 355 st, scharf    |                                  |
|                                                    |                   | 318 sst, scharf                  |

Da die Pulveraufnahmen des DTA-Rückstandes und des bis 290°C erwärmten Materials derart starke Übereinstimmungen aufwiesen und außerdem im IR-Spektrum des letzteren einwandfrei die bekannten Quadratatabsorptionen zu sehen waren, durfte gefolgert werden, daß bei der DTA, in der die Probe bis auf 470°C erhitzt worden war, das Quadratatanion nicht zerstört wurde.

#### E.4.5. Strukturbestimmung

Die Morphologie der Kristalle ließ als einziges Symmetrielement lediglich ein Inversionszentrum erkennen, dem auch die auf einigen gegenüberliegenden Flächen erkennbaren Ätzfiguren nicht widersprachen. Die daher vermutete triklin Symmetrie wurde bei der röntgenographischen Charakterisierung anhand von Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen bestätigt. Mit einem Nonius-CAD4-Diffraktometer wurde anhand geeigneter Reflexe bei hohen  $\theta$ -Werten die Gittermetrik verfeinert, anschließend wurden im Bereich  $10^\circ < \theta < 35^\circ$  2963 symmetrieeunabhängige Reflexe bei einem internen R-Wert von 1.56% gesammelt (insgesamt 6220 gemessen). Von den symmetrieeunabhängigen Reflexen waren 231  $|F| \neq 2.5 |F|$  und wurden zur Strukturberechnung nicht verwendet. Die Absorption wurde numerisch korrigiert, Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden berücksichtigt. Um Extinktionseinflüssen Rechnung zu tragen, wurde ein empirischer Extinktionsparameter in der Form  $|F_c'| = |F_c| (1 - 0.0001 \cdot x \cdot |F|^2 / \sin \theta)$  mit  $x = 0.05136$  eingeführt.

Da Strontium mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ausgeprägte anomale Dispersions-effekte zeigt, und bei der Messung eine volle Kugelschale aus dem reziproken Raum erfaßt wurde, ließ der niedrige interne R-Wert keinen Zweifel an der Existenz eines Inversionszentrums aufkommen.

Einer Pattersonsynthese konnte die Position des Sr-Atoms entnommen werden, das wie alle übrigen ermittelten Atome die allgemeine Lage der Raumgruppe  $P\bar{1}$  besetzt.

Eine mit diesen Sr-Parametern berechnete Fouriersynthese enthüllte nach vier Zyklen Least-Squares-Verfeinerung mit Ausnahme der H-Atome die restlichen Atomlagen, wobei der konventionelle R-Wert bereits bei 26% lag. Nach Verfeinerung sämtlicher Orts- und anisotroper Temperaturparameter wies die Differenzfouriersynthese nur noch die geringe Wellung von  $+0.81/-1.04 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$  auf.

(Kristallographische Daten und Atomparameter's. Tab. E12/13)

Tab. E12      Kristallographische Daten für  $\text{Si}_3\text{C}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

|                                              |                                                      |                                        |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Kristallform                                 | flächenreiche Platten                                |                                        |
| Kristallsystem                               | triklin                                              |                                        |
| Raumgruppe                                   | P $\bar{1}$                                          |                                        |
| Reflexionsbedingung                          | keine                                                |                                        |
| Gitterkonstanten                             | $a=660.7(1)\text{pm}$                                | $\alpha=72.19(2)^\circ$                |
|                                              | $b=773.4(1)\text{pm}$                                | $\beta=84.93(2)^\circ$                 |
|                                              | $c=791.6(3)\text{pm}$                                | $\gamma=83.74(1)^\circ$                |
|                                              | $V=382.2 \cdot 10^6 \text{pm}^3$                     |                                        |
| Molekulargewicht                             | 253.71                                               |                                        |
| Dichte                                       | $\rho_{\text{rö}}=2.20 \text{g/cm}^3$                | $\rho_{\text{exp}}=2.19 \text{g/cm}^3$ |
|                                              | (Schwebemethode, $\text{CHBr}_3/\text{Cyclohexan}$ ) |                                        |
| Formeleinheiten in der EZ                    | $Z=2$                                                |                                        |
| linearer Schwächungskoeff.                   | $68.04 \text{cm}^{-1}$ (MoK $\alpha$ )               |                                        |
| $\theta$ -Bereich                            | $1^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$                  |                                        |
| symmetrieunabh. Reflexe                      | 2963                                                 | (gemessen 6220)                        |
| davon $ F  \leq 2,5 \sigma_{ F }$            | 231                                                  |                                        |
| Daten-R-Wert                                 | 1.56%                                                |                                        |
| N/Np                                         | 24.4                                                 |                                        |
| R-Werte                                      | $R=3.39\%$                                           | $R_w=3.13\% \quad R_g=4.61\%$          |
| Gewichtungsschema                            | $w=k/(\sigma_{ F }^2 + g \cdot  F ^2)$               | $k=1.4687$<br>$g=0.00005$              |
| Wellung der letzten Differenzfouriersynthese | $+0.81/-1.04 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$ |                                        |

Tab. E13 Parameter für  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

| Atom              | x         | y         | z         | u <sub>11</sub> | u <sub>22</sub> | u <sub>33</sub> | u <sub>23</sub> | u <sub>13</sub> | u <sub>12</sub> |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sr                | .00185(4) | .12631(3) | .21918(3) | .0197(1)        | .0114(1)        | .0112(1)        | -.0051(1)       | .0002(1)        | -.0039(1)       |
| O1                | .9311(4)  | .8266(3)  | .1088(3)  | .0330(12)       | .0211(10)       | .0146(9)        | -.0047(8)       | .0034(9)        | -.0101(9)       |
| O2                | .8631(4)  | .8625(3)  | .4910(3)  | .0422(14)       | .0186(9)        | .0145(9)        | -.0070(8)       | -.0021(9)       | -.0123(9)       |
| O3                | .6924(4)  | .4559(3)  | .6397(3)  | .0314(12)       | .0185(9)        | .0157(9)        | -.0026(8)       | .0040(9)        | -.0088(8)       |
| O4                | .7907(4)  | .4121(3)  | .2438(3)  | .0345(12)       | .0156(9)        | .0252(11)       | -.0125(8)       | -.0019(9)       | -.0032(8)       |
| C1                | .8625(4)  | .7194(4)  | .2509(3)  | .0198(12)       | .0151(11)       | .0113(10)       | -.0055(9)       | -.0009(9)       | -.0034(9)       |
| C2                | .8278(4)  | .7377(4)  | .4276(3)  | .0207(12)       | .0138(10)       | .0122(11)       | -.0037(9)       | -.0018(9)       | -.0043(9)       |
| C3                | .7548(4)  | .5560(3)  | .4916(4)  | .0175(12)       | .0131(10)       | .0171(12)       | -.0048(9)       | -.0003(10)      | -.0033(9)       |
| C4                | .7967(4)  | .5369(3)  | .3129(4)  | .0188(12)       | .0126(10)       | .0148(11)       | -.0056(9)       | -.0019(9)       | -.0019(9)       |
| H <sub>2</sub> O1 | .2767(4)  | .3719(3)  | .1118(3)  | .0331(12)       | .0205(10)       | .0210(10)       | -.0076(8)       | -.0004(9)       | -.0073(9)       |
| H <sub>2</sub> O2 | .6728(4)  | .0955(3)  | .7620(4)  | .0274(12)       | .0196(11)       | .0422(15)       | -.0070(10)      | -.0052(11)      | -.0021(9)       |
| H <sub>2</sub> O3 | .6413(4)  | .1425(4)  | .1115(4)  | .0234(12)       | .0348(13)       | .0399(14)       | -.0224(11)      | -.0033(10)      | -.0014(10)      |

Die anisotropen Temperaturfaktoren beziehen sich auf die Form:

$$\exp(-2\pi^2(u_1 h^2 a^{*2} + \dots + 2u_{12} h k a^* b^* + \dots))$$

#### E.4.6. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die geringe Kristallsymmetrie offenbart sich sowohl in der Koordinationssphäre des Strontiumions als auch in der Geometrie des Quadratanions. Kennzeichnend für diese Struktur ist die Ausbildung polmerer Schichtverbände.

##### a) Die Koordination des Sr

Wie für Strontium erwartet werden konnte, bindet dieses in seiner Koordinationssphäre acht Partner, welche näherungsweise ein tetragonales Antiprisma formen. In der Koordination sind dabei alle Wassermoleküle und die Quadratsauerstoffatome mit Ausnahme von O3 vertreten, welcher offenbar in den beiden kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen beansprucht wird. (Abb. E5/6) Die aus den Sr-O-Abständen nach Brown <sup>8)</sup> ermittelte Bindungsordnung liegt nur etwa 3% über dem theor. Wert von 2.0. (Tab. E14) Der durchschnittliche Sr-O-Abstand beträgt 261 pm und weicht nur sehr wenig von dem in der Literatur <sup>7)</sup> beschriebenen Mittelwert von 262 pm ab.

Grueninger und Bärnighausen <sup>35)</sup> beschrieben die Kristallstruktur von  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , in dem das Sr-Ion von sieben  $\text{OH}^-$ -Ionen umgeben ist, und berichteten von Sr-O-Distanzen im Bereich von 249.6 bis 276.7 pm. Das von Bärnighausen und Weidlein <sup>36)</sup> untersuchte Strontiumhydroxid-Monohydrat weist achtfach koordiniertes Sr auf, wobei jeweils zweimal die Sr-O-Abstände 259, 265 und 269 pm auftreten. Die zwei längeren Bindungsabstände, nämlich 270 und 274 pm, sollen den Sr-O( $\text{H}_2\text{O}$ )-Abständen entsprechen.

In dem hier vorliegenden Fall unterscheiden sich Wassermoleküle im Hinblick auf die Bindungslängen nicht wesentlich von den zu Quadratanionen gehörigen Sauerstoffatomen. Vielmehr ist eine große Ähnlichkeit mit den aus den oben genannten Verbindungen ermittelten Werten zu beobachten.

Interessant bezüglich der Koordination ist hier, daß das Quadratanion nicht nur wie in vielen anderen Fällen üblich als mehrfach einzähniger Ligand wirkt, sondern in der Gruppierung  $\text{C1'O1'SrO2'C2'}$  ein chelatartiges Strukturelement erkannt werden kann, wenngleich dieses aufgrund der recht langen Sr-O1'-Bindung als besonders asymmetrisch bezeichnet werden muß.

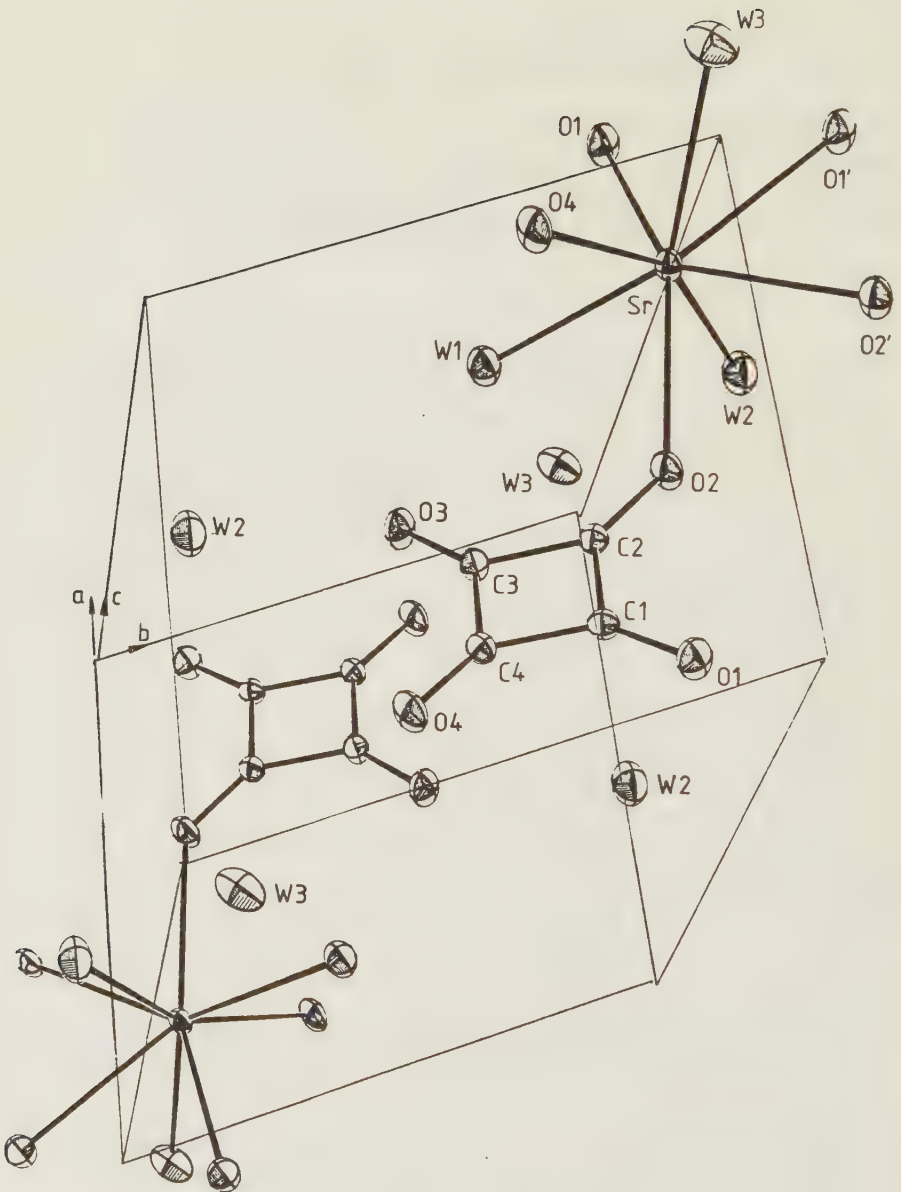


Abb. E5 Die Elementarzelle des  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
mit ergänzten Koordinationspolyedern

W=H<sub>2</sub>O

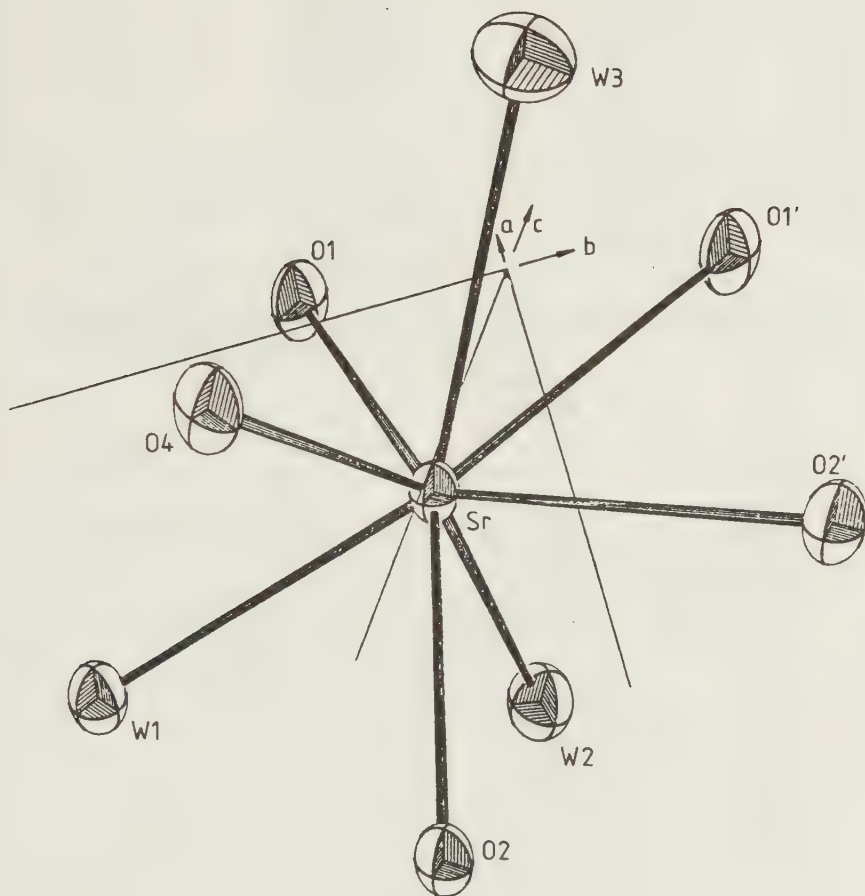


Abb.E6 Die Koordination des Strontiumions

Tab. E 14 Die Koordinationssphäre des Sr

| a)     | Bindungslängen (pm) und Bindungsordnung |               |
|--------|-----------------------------------------|---------------|
| Sr-O1  | 251.5(2)                                | 0.3261        |
| Sr-O4  | 253.1(3)                                | 0.3120        |
| Sr-O2  | 256.3(3)                                | 0.2857        |
| Sr-W3  | 257.8(3)                                | 0.2743        |
| Sr-W2  | 258.4(3)                                | 0.2698        |
| Sr-O2' | 264.7(3)                                | 0.2280        |
| Sr-W1  | 266.9(3)                                | 0.2151        |
| Sr-O1' | <u>281.1(3)</u>                         | <u>0.1500</u> |
|        | $\sigma=261$                            | 2.0610        |

| b) Schenkelatome | Bindungswinkel in Grad | Abstand der Schenkelatome voneinander in pm |
|------------------|------------------------|---------------------------------------------|
| O1/W1            | 74.30(9)               | 313.3                                       |
| O1/W2            | 82.61(10)              | 336.6                                       |
| O1/W3            | 77.23(10)              | 317.8                                       |
| O1/O2            | 147.20(10)             | 487.1                                       |
| O1/O1'           | 65.76(8)               | 290.2                                       |
| O1/O2'           | 135.24(9)              | 477.1                                       |
| O1/O4            | 105.24(9)              | 401.0                                       |
| O4/O2            | 82.16(9)               | 334.7                                       |
| O4/W3            | 69.07(11)              | 289.6                                       |
| O4/W2            | 155.66(10)             | 500.1                                       |
| O4/O2'           | 104.43(9)              | 409.3                                       |
| O4/W1            | 78.70(9)               | 329.9                                       |
| O4/O1'           | 134.97(9)              | 495.7                                       |
| O2/W2            | 79.45(10)              | 329.0                                       |
| O2/W1            | 76.04(8)               | 322.4                                       |
| O2/O1'           | 130.38(8)              | 487.9                                       |
| O2/O2'           | 69.81(9)               | 298.2                                       |
| O2/W3            | 133.73(10)             | 472.7                                       |
| W3/W2            | 135.18(11)             | 477.2                                       |
| W3/O2'           | 82.89(10)              | 345.9                                       |
| W3/W1            | 128.90(10)             | 473.4                                       |
| W3/O1'           | 65.92(11)              | 293.8                                       |

Tab. E 14 (Fortsetzung)

| Schenkelatome | Bindungswinkel in Grad | Abstand der Schenkelatome voneinander in pm |
|---------------|------------------------|---------------------------------------------|
| W2/O2'        | 83.99(10)              | 350.1                                       |
| W2/W1         | 81.49(10)              | 343.0                                       |
| W2/O1'        | 69.34(9)               | 307.5                                       |
| O2'/W1        | 144.76(8)              | 506.7                                       |
| O2'/O1'       | 69.42(8)               | 311.1                                       |
| W1/O1'        | 132.58(8)              | 501.8                                       |

(W=H<sub>2</sub>O; gestrichene Bindungspartner gehen aus ungestrichenen durch Symmetrieoperation hervor.)

Tab. E15 Geometrie des Quadratanions

Ebenengleichung:  $6.0625x - 1.7886y + 1.4855z = 4.3492$

Abweichung der Atome von der Ebene in pm:

|    |       |    |       |
|----|-------|----|-------|
| O1 | -2.13 | C1 | -3.46 |
| O2 | 7.02  | C2 | -1.51 |
| O3 | -1.65 | C3 | -3.74 |
| O4 | 6.93  | C4 | -1.45 |

| <u>Bindungslängen in pm</u>        | C1-C2 | 144.4(4) | C1-O1 | 125.7(4) |
|------------------------------------|-------|----------|-------|----------|
|                                    | C2-C3 | 146.1(5) | C2-O2 | 126.7(5) |
| (Librationskorrektur s. Tab. E16 ) | C3-C4 | 146.6(4) | C3-O3 | 125.4(4) |
|                                    | C4-C1 | 144.8(5) | C4-O4 | 125.2(4) |

| <u>Bindungswinkel in Grad</u> | Schenkelatome | Winkel     |
|-------------------------------|---------------|------------|
| um C1                         | O1/C2         | 130.91(35) |
|                               | O1/C4         | 138.19(30) |
|                               | C2/C4         | 90.85(24)  |
| um C2                         | O2/C1         | 131.73(29) |
|                               | O2/C3         | 138.17(24) |
|                               | C1/C3         | 89.97(27)  |
| um C3                         | O3/C2         | 134.88(30) |
|                               | O3/C4         | 135.56(31) |
|                               | C2/C4         | 89.47(23)  |
| um C4                         | O4/C3         | 134.66(28) |
|                               | O4/C1         | 135.56(30) |
|                               | C1/C3         | 89.65(24)  |

b) Das Quadratatanion

Abweichungen von einer durch das Quadratatanion gelegten und optimierten Ebene lassen sich nur in geringem Maße feststellen. Dabei befinden sich außer O2 und O4 alle Atome in etwa auf gleicher Höhe, während nur die beiden ersteren geringfügig höher liegen.

Die Bindungslängen im Quadratgerüst rechtfertigen auch hier die Annahme einer praktisch vollständigen Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems. Bei den C-C-Abständen sind jeweils zwei innerhalb der Standardabweichungen, bei den C-O-Längen deren drei gleich. Größere Verzerrungen fallen bei Betrachtung der Bindungswinkel auf. Besonders die OCC-Winkel um C1 und C2 weichen erheblich von dem idealen Wert von  $135^\circ$  ab, der hingegen bei den Zentralatomen C3 und C4 nur wenig verfehlt wird. (Tab. E15)

Es ist natürlich bei der Bewertung dieser Unterschiede in Betracht zu ziehen, daß wie schon erwähnt den einzelnen Quadrat-O-Atomen in der Koordinationssphäre des Sr verschiedene Rollen zufallen. Hierbei scheint ein größerer Spielraum in der Variation der kovalenten Bindungswinkel zu liegen, ohne daß dadurch die Stabilisierung des Dianions aufgrund der  $\pi$ -Elektronendelokalisierung nennenswert beeinträchtigt wird.

Die zufriedenstellende Meßgüte und die geringen Standardabweichungen der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ließen den Versuch gerechtfertigt erscheinen, eine TLS-Analyse nach der Methode von Schomaker und Trueblood <sup>16)</sup> zu rechnen.

Die beobachteten und berechneten orthogonalisierten  $u_{ij}$  stimmen hierbei gut miteinander überein, was durch den entsprechend niedrigen  $R_g$ -Wert von 0.0455 zum Ausdruck kommt. In Tab. E16 sind für die Quadratbindungen die Librationskorrekturwerte und die berichtigten Bindungslängen angegeben.

| Tab.E 16 Korr. |     |       | Abstand |     |       | Korr. |  |  | Abstand (in pm) |  |  |
|----------------|-----|-------|---------|-----|-------|-------|--|--|-----------------|--|--|
| C1-C2          | 0.6 | 145.0 | C1-O1   | 0.3 | 126.0 |       |  |  |                 |  |  |
| C2-C3          | 0.2 | 146.2 | C2-O2   | 0.4 | 127.0 |       |  |  |                 |  |  |
| C3-C4          | 0.6 | 147.2 | C2-O3   | 0.3 | 125.8 |       |  |  |                 |  |  |
| C4-C1          | 0.2 | 144.9 | C4-O4   | 0.4 | 125.6 |       |  |  |                 |  |  |

Eine Betrachtung des Tensors T zeigt keine außergewöhnlichen Werte. Aus den Diagonalelementen geht hervor, daß die Translationsbewegungen Auslenkungen in der Größenordnung von 10 pm hervorrufen, wie sie für thermische Bewegungen typisch sind. Im Tensor L hebt sich das Element  $l_{22}$  deutlich von den übrigen ab, und weist auf eine Librationsbewegung des Quadratanions um die b-Achse in der Größenordnung von  $\pm 5^\circ$  hin.

| Tab. E17 <u>L(Radians<sup>2</sup>)</u>      |              |               |               |
|---------------------------------------------|--------------|---------------|---------------|
|                                             | .0016(.0004) | .0013(.0014)  | .0003(.0007)  |
|                                             |              | .0065(.0042)  | -.0006(.0004) |
|                                             |              |               | .0017(.0042)  |
| <br><u>T(10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>)</u> |              |               |               |
|                                             | .0146(.0005) | -.0006(.0004) | -.0007(.0004) |
|                                             |              | .0106(.0004)  | -.0013(.0003) |
|                                             |              |               | ..0110(.0004) |

Das Zentrum, das den Tensor S symmetrisiert befindet sich bei .7918 .6372 .3674 und liegt somit geringfügig unterhalb der Mitte des Anions. Die Libration des Quadratanions kann daher als leichte Pendelbewegung bezeichnet werden.

#### c)            Polymere Schichten und mögliche Wasserstoffbrücken

Die Spaltbarkeit kann erklärt werden, wenn man die Bindungsverhältnisse zwischen benachbarten Elementarzellen näher betrachtet. Parallel zur bc-Ebene verläuft nämlich ein zweidimensional unendlicher Verband aus Quadratanionen, die miteinander durch die von ihnen koordinierten Sr-Atome verknüpft sind. Durch die in der Elementarzelle vorhandenen Symmetriezentren werden dabei die Quadratanionen derart ineinander abgebildet, daß sich durch die daraus resultierende Alternation der x-Parameter eine wellblechähnliche Faltung ergibt, wobei die Wellung in einer Richtung verläuft, die in etwa senkrecht auf der ac-Ebene steht.

In der Elementarzelle treffen die Ober- und Unterseiten derartigen Schichtverbände aufeinander, ohne jedoch miteinander stärkere als H- bzw. van der Waals-Bindungen ausbilden zu können. Dadurch ist die blättrige Spaltbarkeit nach (100) leicht zu verstehen. (Abb. E7)

Die Tab.E18 gibt Aufschluß über die Abstände und Bindungswinkel um die Wassermoleküle, die die geometrischen Anforderungen für Wasserstoffbrückenbindungen zu meist gut erfüllen.

Dies würde erfordern, daß die Wasser-O-Atome weitgehend tetraedrisch von Metall bzw. anderen O-Atomen umgeben sind, was anhand der Durchschnittswerte als erfüllt betrachtet werden kann.

Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Winkel O3-W2-W3 ( $85.91^\circ$ ), W3'-W2-W3 ( $86.35^\circ$ ) und W1-W3-W2 ( $74.49^\circ$ ) für H-Brücken ungewöhnlich kleine Werte aufweisen. Sollte es sich dabei tatsächlich um Wasserstoffbrücken handeln, so dürfte die Winkeldeformation durch starke Wechselwirkung mit Sr bedingt sein.

Dieses plausible H-Brückensystem ist in Abb.E8 dargestellt.

Man erkennt sofort, daß  $H_2O_3$  in diesem Verband eine entscheidende Rolle zufällt, da sämtliche H-Brücken, die nicht innerhalb einer Schichtebene verlaufen, über das System  $H_2O_2-H_2O_3-H_2O_1$  hergestellt werden und so zu einer Verbindung der Schichten führen, da in der einen Schicht  $H_2O_2$  mit O3 und in der anderen Schicht  $H_2O_1$  mit O3 bzw. O4 durch weitere Wasserstoffbrückenbindungen in Kontakt stehen.

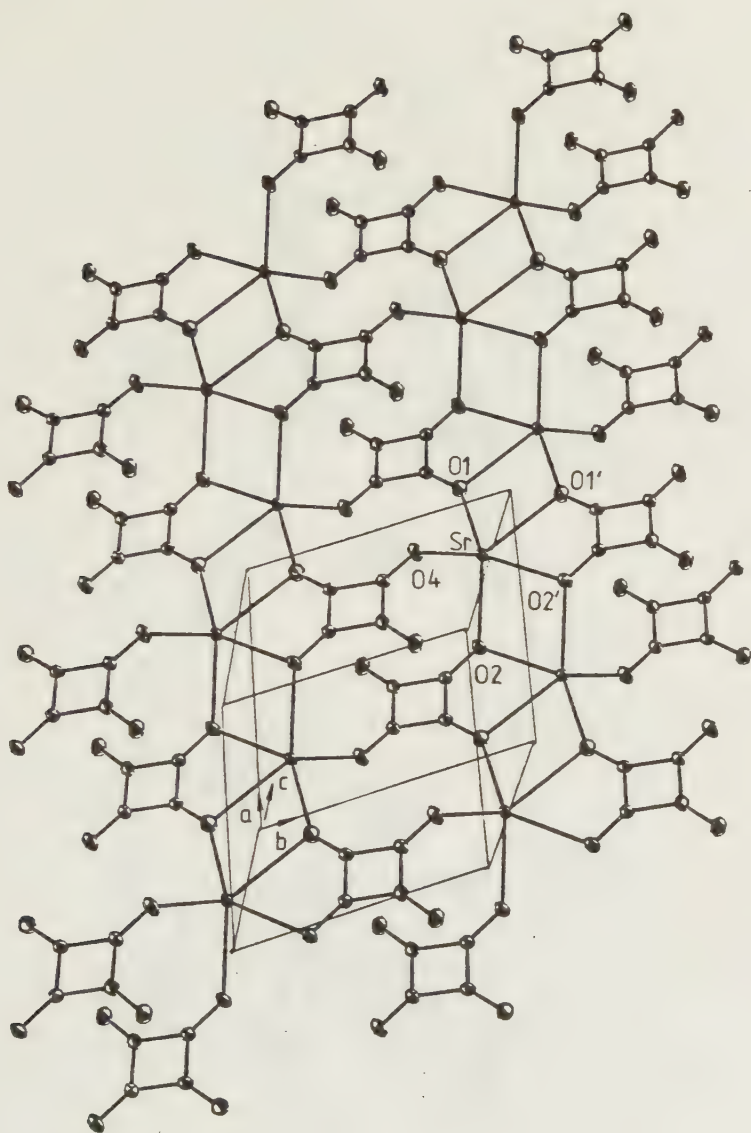


Abb. E7      Polymere Schichtverbände

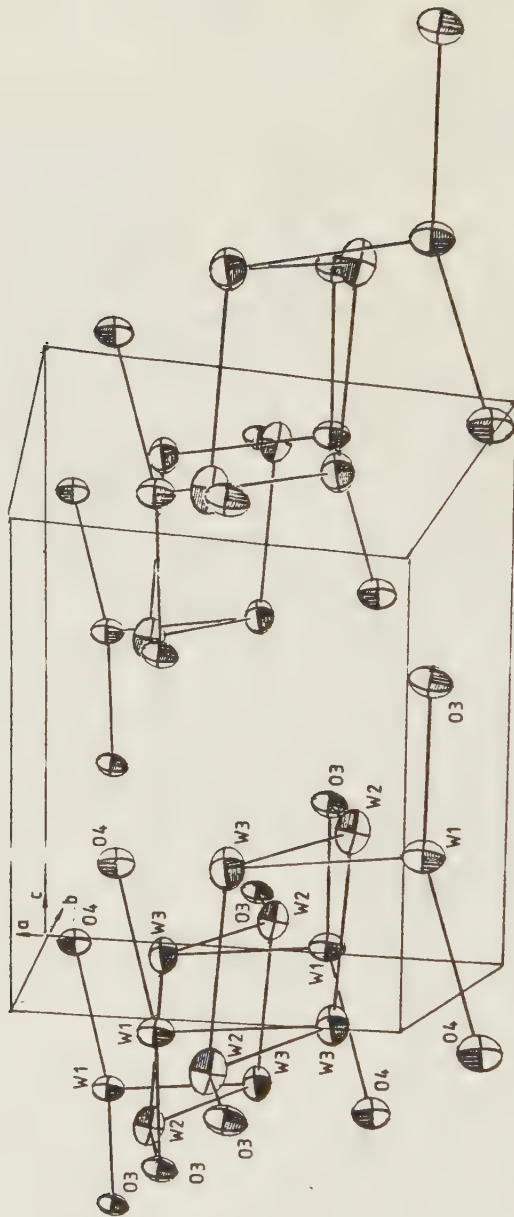


Abb. E8 Mögliche H-Brücken zwischen den Schichten

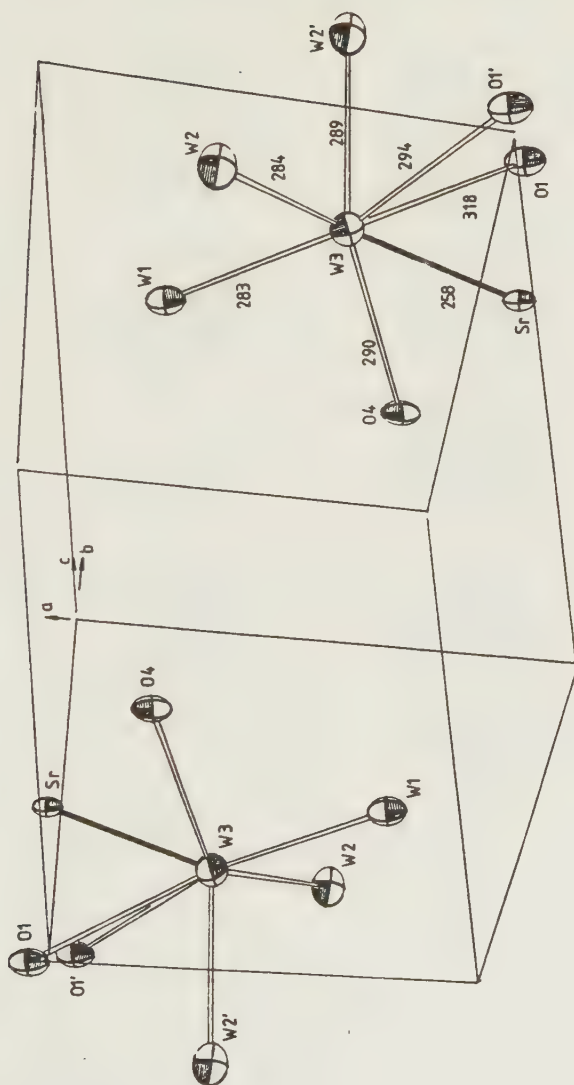


Abb. E9 Umgebung des  $\text{H}_2\text{O}_3$  und Abstände in pm

Tab. E18 Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen

|           | Winkel in Grad    | O-O-Abstand in pm |
|-----------|-------------------|-------------------|
| Sr-W1-O3  | 111.23(11)        | 272.4(4)          |
| Sr-W1-W3  | 100.94(12)        | 283.1(5)          |
| Sr-W1-O4  | 109.29(12)        | 284.5(3)          |
| O3-W1-W3  | 106.68(13)        |                   |
| O3-W1-O4  | 118.53(13)        |                   |
| W3-W1-O4  | <u>108.64(12)</u> |                   |
|           | $\emptyset=109.2$ |                   |
| Sr-W2-O3  | 121.07(14)        | 267.0(4)          |
| Sr-W2-W3' | 102.97(13)        | 283.6(5)          |
| Sr-W2-W3  | 101.19(12)        | 288.6(4)          |
| O3-W2-W3' | 135.95(16)        |                   |
| O3-W2-W3  | 85.91(13)         |                   |
| W3'-W2-W3 | <u>86.35(13)</u>  |                   |
|           | $\emptyset=105.6$ |                   |
| Sr-W3-W1  | 135.22(16)        | 283.1(5)          |
| Sr-W3-W2  | 130.79(15)        | 283.6(4)          |
| Sr-W3-W2' | 109.40(13)        | 288.6(4)          |
| W1-W3-W2  | 74.49(12)         |                   |
| W1-W3-W2' | 103.66(13)        |                   |
| W2-W3-W2' | <u>93.65(14)</u>  |                   |
|           | $\emptyset=107.9$ |                   |

Tab. E19 Weitere ausgewählte Winkel um O

|           | Winkel in Grad        | Schenkellängen in pm |
|-----------|-----------------------|----------------------|
| C1-O1-Sr  | 143.78(25)            | 125.7/251.5          |
| C1-O1-Sr' | 101.77(21)            | 125.7/281.1          |
| Sr-O1-Sr' | <u>114.24(10)</u>     | 251.5/281.1          |
|           | $\varnothing = 119.9$ |                      |
| C2-O2-Sr  | 135.55(21)            | 126.7/256.3          |
| C2-O2-Sr' | 106.04(17)            | 126.7/264.7          |
| Sr-O2-Sr' | <u>110.19(11)</u>     | 256.3/264.7          |
|           | $\varnothing = 117.3$ |                      |
| C3-O3-W2  | 131.20(24)            | 125.4/267.0          |
| C3-O3-W1  | 108.33(23)            | 125.4/272.4          |
| W2-O3-W1  | <u>116.13(12)</u>     | 267.0/272.4          |
|           | $\varnothing = 118.6$ |                      |
| C4-O4-Sr  | 139.42(24)            | 125.2/253.1          |
| C4-O4-W1  | 99.17(21)             | 125.2/284.5          |
| Sr-O4-W1  | <u>105.61(10)</u>     | 253.1/284.5          |
|           | $\varnothing = 114.7$ |                      |

E.5.      Das  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

E.5.1.    Darstellung

Gutes, einkristallines Material dieser schwerlöslichen Verbindung ließ sich durch Gelkristallisation gewinnen.

Eine Mischung aus 30 ml 2n  $\text{HNO}_3$ , 15 ml Wasser, 30 ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$  und der zur Neutralisation auf pH5 nötigen Menge 2m  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$  wurde auf Reagenzgläser verteilt und nach dem Erstarren mit ges. wssrg.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung überschichtet. Es wuchsen in dem Gel innerhalb einiger Tage und Wochen platte Kristalltafeln heran, die von unsymmetrisch angeordneten Flächen begrenzt waren.

E.5.2.    Analyse der Verbindung

Zur Ermittlung der Summenformel wurden außer der späteren Strukturbestimmung elementaranalytische und thermogravimetrische Ergebnisse herangezogen.

Es muß vorweg bemerkt werden, daß wie im Falle des Sr-Quadratates auch hier keine übereinstimmenden C-Gehalte gemessen wurden; lediglich der H-Wert der Verbrennungsanalyse kann als hinreichend zuverlässig betrachtet werden.

Hier kann sich die Bildung von  $\text{BaCO}_3$  bemerkbar machen, das sich wie  $\text{SrCO}_3$  erst bei relativ hohen Temperaturen merklich unter Abgabe von  $\text{CO}_2$  zersetzt.

Aufgrund der gut verfeinerten Röntgenstrukturbestimmung, der Dichtemessung und des thermogravimetrischen Wasserabbaus können jedoch keine Einwände gegen die oben genannte Summenformel erhoben werden.

Tab. E20    Analysenergebnisse

|                      | ber.  | gef. (in %)   |
|----------------------|-------|---------------|
| H                    | 1.99  | 2.15-2.18     |
| C                    | 15.83 | 12-14         |
| Ba                   | 45.26 | 44.71 (grav.) |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 17.81 | 18.53         |

### E.5.3. Thermischer Abbau und DTA

Die erste  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe setzte knapp unter  $50^\circ\text{C}$  ein; bis  $58^\circ\text{C}$  wurden 13.3 Gewichtsprozent abgegeben, wobei sich die durchsichtigen Kristalle trübten. Zwischen  $58^\circ\text{C}$  und  $86^\circ\text{C}$  blieb der Gewichtsverlust weitgehend konstant. Die abgegebene Wassermenge entsprach etwas mehr als zwei Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  pro Formeleinheit. Ein Kristall der Ausgangsverbindung wurde in einem Markröhrchen befestigt unter den gleichen Bedingungen entwässert. Eine anschließend angefertigte Drehkristallaufnahme zeigte bereits nach einer Abbautemperatur von  $90^\circ\text{C}$  abgesehen von einigen Texturen große Ähnlichkeit mit einer gewöhnlichen Debye-Scherrer-Aufnahme, so daß von einem Erhalt des Einkristallcharakters nicht gesprochen werden kann.

Bei weiterer Temperatursteigerung entwich bis  $118^\circ\text{C}$  das restliche Wasser aus dem Material. Der gesamte Gewichtsverlust (18.53%) lag dabei etwas über dem erwarteten Wert von 17.81%. (Abb. E10a)

Das Monohydrat konnte zur Ausgangsverbindung rehydratisiert werden. Bei der vollständig entwässerten Substanz konnte kein Rehydratisierungserfolg festgestellt werden.

Ein bezüglich der Reaktionstemperatur geringfügig verändertes Bild vermittelte die DTA (Abb. E10b).

Wie erwartet trat die erste sichtbare Reaktion erst bei etwas höherer Temperatur auf (endothermer Reaktionspeak bei ca.  $70^\circ\text{C}$ ). Die Hauptreaktion schloß sich daran mit erheblich größerer, endothermer Reaktionsenthalpie an ( $80$ - $100^\circ\text{C}$ ). Durch die rasche Aufheizgeschwindigkeit verschleppte sich die erste Wasserabgabe offenbar bis  $100^\circ\text{C}$ . Eine dritte endotherme Veränderung erfolgte über einen Bereich von  $120$  bis ca.  $165^\circ\text{C}$ . Sie dürfte dem Gewichtsverlust zwischen  $86$  und  $110^\circ\text{C}$  im thermogravimetrischen Abbau entsprechen.

Ab  $230^\circ\text{C}$  wies die Basislinie ein stetiges Abbiegen auf, das sich erst bei  $440^\circ\text{C}$  verflachte, um wieder in Richtung der Ausgangslage zurückzuschwenken.



Abb. E10a Thermogravimetrischer Abbau des  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

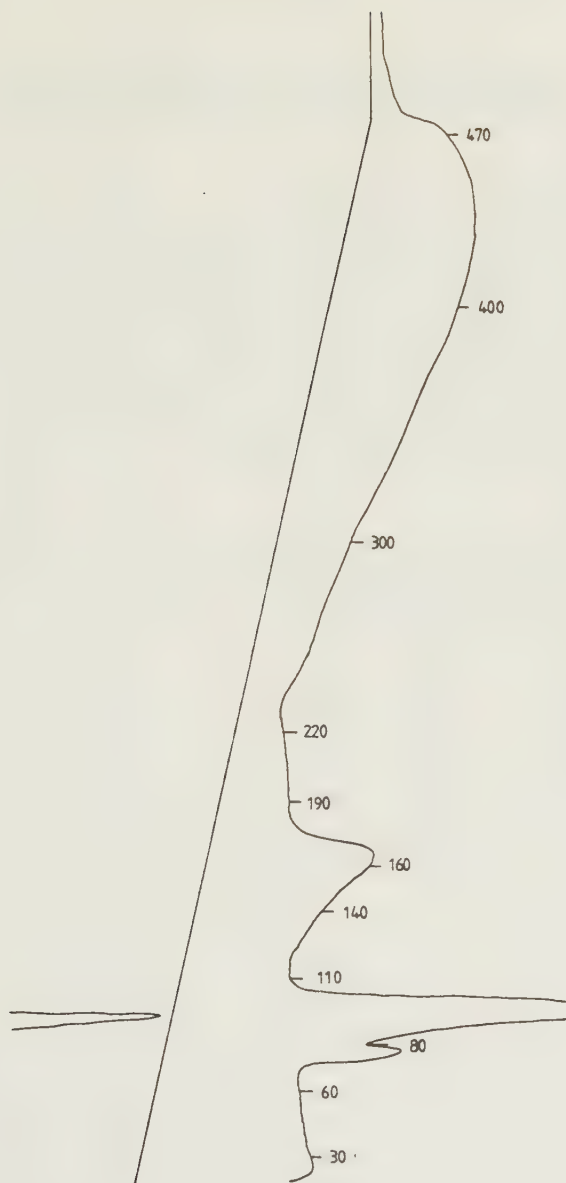


Abb. E10b Thermogramm des  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

E.5.4. Debye-Scherrer-Aufnahme des DTA-Rückstandes

Die Pulveraufnahme des graubraunen DTA-Rückstandes glich weitgehend derjenigen einer bis 290°C erhitzten Probe. Lediglich die Aufnahmequalität war im Falle des DTA-Materials deutlich schlechter; sie war durch relativ hohen Untergrund und diffuse Reflexe gekennzeichnet, während das Debyeogramm des herkömmlich abgebauten Produkts sehr scharfe Linien aufwies.

In beiden Fällen führte eine kubisch primitive Indizierung zu einer Gitterkonstante von ca. 630 pm.

Tab. E21 Pulveraufnahmen des bis 290°C erhitzten Produkts und des DTA-Rückstandes

| 290°C | d in pm | Intensität | hkl     | DTA | d in pm | Intensität |
|-------|---------|------------|---------|-----|---------|------------|
|       | 611     | m          | 100     |     | 626     | s          |
|       | 446     | m          | 110     |     | 450     | ss         |
|       | 362     | sst        | 111     |     | 363     | sst        |
|       | 316     | s          | 200     |     | 318     | ss         |
|       | 282     | m          | 210     |     | 284     | s          |
|       | 255     | st         | 211     |     | 255     | m          |
|       | 221     | st         | 220     |     | 222     | s          |
|       | 211     | m          | 300/221 |     |         |            |
|       | 201     | m          | 310     |     |         |            |
|       | 191     | st         | 311     |     |         |            |
|       | 173     | s          | 320     |     |         |            |
|       | 168     | m          | 321     |     |         |            |

Tab.E22 Mit LAZY/PULVERIX berechnetes Pulverdiagramm  
für  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

| d in pm | Int. | hkl                   | d in pm | Int. | hkl                   |
|---------|------|-----------------------|---------|------|-----------------------|
| 724     | 629  | 001                   | 288     | 106  | 210                   |
| 592     | 1000 | 111                   | 279     | 320  | 202                   |
| 586     | 305  | 100                   | 278     | 158  | 131                   |
| 440     | 342  | 01 $\bar{1}$          | 270     | 195  | 10 $\bar{2}$          |
| 430     | 301  | 1 $\bar{1}$ 0         | 262     | 285  | 013                   |
| 426     | 396  | 112                   | 260     | 115  | 1 $\bar{2}$ 1         |
| 405     | 271  | 121                   |         | 108  | 223                   |
| 402     | 364  | 021                   | 259     | 157  | 2 $\bar{1}$ 0         |
| 395     | 380  | 10 $\bar{1}$          | 249     | 196  | 232                   |
| 392     | 103  | 012                   | 248     | 187  | 030                   |
| 373     | 496  | 1 $\bar{1}$ 1         | 235     | 135  | 233                   |
| 370     | 131  | 122                   | 232     | 132  | 2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ |
| 366     | 236  | 1 $\bar{1}$ $\bar{1}$ |         | 111  | 21 $\bar{1}$          |
| 339     | 296  | 120                   | 228     | 156  | 203                   |
| 334     | 143  | 022                   | 222     | 118  | 1 $\bar{3}$ $\bar{1}$ |
| 328     | 408  | 211                   | 216     | 114  | 322                   |
| 293     | 168  | 200                   | 214     | 135  | 1 $\bar{2}$ 2         |
| 289     | 365  | 11 $\bar{3}$          | 207     | 216  | 1 $\bar{3}$ $\bar{2}$ |
|         |      |                       |         | 102  | 301                   |
|         |      |                       | 204     | 125  | 22 $\bar{1}$          |

#### E.5.5. Das IR-Spektrum

Das Ausgangsmaterial ließ die für Quadrataate bereits mehrfach erwähnten, typischen Absorptionen erkennen. Selbst in der thermisch abgebauten Substanz (290°C) traten einwandfrei die Absorptionsbanden des Quadratanions auf. Da diese Substanz lt. Debye-Scherrer-Aufnahme (s. vorher) weitgehend identisch mit dem DTA-Rückstand war, darf gefolgert werden, daß es sich hierbei um ein thermisch sehr stabiles Ba-Quadratrat handelte; eine Zuordnung zu bekannten Strukturtypen war allerdings anhand der Pulverdaten nicht möglich.

Tab. E23 Beobachtetes IR-Spektrum des  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und des bis  $290^\circ\text{C}$  erhitzten Produkts

| Ausgangsmaterial    |                 | 290°C                 |
|---------------------|-----------------|-----------------------|
| in $\text{cm}^{-1}$ |                 |                       |
| 3200-3400           | sehr breit, sst | fehlt                 |
| 2220                | scharf, m       | 2220 scharf, m        |
|                     |                 | 2180                  |
| 1787                | Schulter, m     | 1745 scharf, m        |
|                     |                 | 1755                  |
| 1520                | breit, sst      | 1470 breit, sst       |
| 1132                | scharf, st      | 1100 sehr scharf, sst |
|                     |                 | 1087                  |
| 1095                | scharf, sst     |                       |
| 1080                | Schulter, st    |                       |
| 630                 | breit, st       | fehlt                 |

#### E.5.6. Strukturbestimmung

Die im Kieselgel gezüchteten Einkristalle zeigten morphologisch kein Symmetrieelement außer einer einzähligen Drehachse.

Anhand von Weißenberg- und Drehkristallaufnahmen wurden die groben Abmessungen der Elementarzelle bestimmt. Systematische Auslöschungen traten nicht auf, und die Beugungssymmetrie war mit der Kristallklasse  $C_1$  vereinbar.

An einem tafeligen Kristall, der in ein Markröhrchen eingerammt war, wurden mit einem CAD4-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ , Graphitmonochromator) die Intensitäten der Reflexe einer Kugelschale des reziproken Raumes im Bereich von  $1^\circ < \theta < 30^\circ$  gemessen. Die Gittermetrik wurde durch Zentrieren von 25 ausgewählten Reflexen bei höheren Beugungswinkeln verfeinert.

Die  $hk0$ -Schicht wurde zweimal vermessen und von den 4208 eingelesenen Reflexen verblieben in der Raumgruppe  $P1$  3956 symmetrieunabhängige. Der interne R-Wert betrug 1.07%.

91 Reflexe besaßen ein  $|F| \leq 2.5 \sigma_F$  und wurden nicht für die Strukturrechnung verwendet.

Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur wurden berücksichtigt. Ein isotroper Extinktionsparameter der Form  $|F_c| = |F_c| (1 - 0.0001 \cdot x \cdot |F|^2 / \sin \theta)$  mit  $x = 0.01285$  wurde eingeführt.

Aus der Pattersonsynthese wurde der interatomare Abstandsvektor zwischen den zwei Ba-Atomen entnommen (.29 .37 .14).

Da in der Raumgruppe P1 kein Punkt der Elementarzelle besonders ausgezeichnet ist, durfte das Atom Ba1 auf 0,0,0 gelegt werden. Das Atom Ba2 konnte die Lage .29 .37 .24 bzw. die entsprechend zentrosymmetrische Position .61 .63 .86 besetzen. Die erste Möglichkeit wurde für die Strukturrechnung verwendet; das enantiomorphe Strukturmodell ergab keine wesentlich schlechteren R-Werte. Dies ist nicht überraschend, da im vorliegenden Falle die Effekte der anomalen Dispersion nur sehr schwach ausgeprägt sind und daher meßtechnisch nicht mit hinreichender Genauigkeit erfaßt werden können.

Eine nur mit den Ba-Lagen durchgeführte Strukturfaktorrechnung ergab nach vier Zyklen Least-Squares-Verfeinerung einen konventionellen R-Wert von etwa 18%. Eine in diesem Stadium berechnete Differenzfouriersynthese zeigte bereits die Lagen der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome.

Das Strukturmodell konnte bis zu sehr niedrigen R-Werten verfeinert werden, und die letzte Differenzfouriersynthese wies nur noch geringfügige Maxima und Minima auf.

Kristallographische Daten und Atomparameter s. Tab. E24/25.

Tab. E24 Kristallographische Daten für  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

|                                   |                                                                                                                                                                                                                           |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallform und                  | Tafel                                                                                                                                                                                                                     |
| Abmessungen                       | ca. $0.1 \times 0.3 \times 0.6 \text{ mm}^3$                                                                                                                                                                              |
| Kristallsystem                    | triklin                                                                                                                                                                                                                   |
| Raumgruppe                        | P1                                                                                                                                                                                                                        |
| Reflexionsbedingung               | keine                                                                                                                                                                                                                     |
| Gitterkonstanten                  | $a = 660.38(9) \text{ pm}$ $\alpha = 61.281(8)^\circ$<br>$b = 859.83(8) \text{ pm}$ $\beta = 63.827(9)^\circ$<br>$c = 878.26(9) \text{ pm}$ $\gamma = 70.79(1)^\circ$<br>$V_{\text{EZ}} = 387.79 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ |
| Molekulargewicht                  | 303.43                                                                                                                                                                                                                    |
| Dichte                            | $\rho_{\text{rö}} = 2.60 \text{ g/cm}^3$ $\rho_{\text{exp}} = 2.58 \text{ g/cm}^3$ +)                                                                                                                                     |
| Formeleinheiten in der EZ         | Z=2                                                                                                                                                                                                                       |
| linearer Schwächungskoeff.        | $50.83 \text{ cm}^{-1}$ (MoK $\alpha$ )                                                                                                                                                                                   |
| $\theta$ -Bereich                 | $1^\circ < \theta < 30^\circ$                                                                                                                                                                                             |
| symmetrieunabh. Reflexe           | 3956 (gemessen 4208)                                                                                                                                                                                                      |
| davon $ F  \leq 2.5 \sigma_{ F }$ | 91                                                                                                                                                                                                                        |
| Daten-R-Wert                      | 1.07% (hk0-Schicht doppelt gemessen)                                                                                                                                                                                      |
| N/Np                              | 17.6                                                                                                                                                                                                                      |
| R-Werte                           | $R = 1.92\%$ $R_w = 1.99\%$ $R_g = 2.81\%$                                                                                                                                                                                |
| Gewichtungsschema                 | $w = k / (\sigma_{ F }^2 + g \cdot  F ^2)$<br>mit $k = 1.1277$ $g = 0.00005$                                                                                                                                              |
| Wellung der letzten               | $+1.52 / -1.05 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$                                                                                                                                                                   |
| Differenzfouriersynthese          |                                                                                                                                                                                                                           |

+ ) Schwebemethode ( $\text{CHBr}_3$ /Cyclohexan)

Tab. E25 Parameter für  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

| Atom              | x         | y         | z         | $u_{11}$  | $u_{22}$  | $u_{33}$  | $u_{23}$   | $u_{13}$   | $u_{12}$   |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Ba1               | .0000     | .0000     | .0000     | .0178(1)  | .0130(1)  | .0124(1)  | -.0029(1)  | -.0027(1)  | -.0022(1)  |
| Ba2               | .29527(3) | .37087(3) | .14612(3) | .0193(1)  | .0143(1)  | .0143(1)  | -.0048(1)  | -.0042(1)  | -.0017(1)  |
| O11               | .7638(4)  | .3486(3)  | .9158(4)  | .0219(12) | .0089(10) | .0130(12) | -.0012(9)  | -.0022(10) | -.0041(9)  |
| O12               | .0049(5)  | .3830(5)  | .4787(5)  | .0278(15) | .0301(16) | .0276(16) | -.0178(14) | -.0019(12) | -.0050(12) |
| O13               | .9942(5)  | .8036(3)  | .3502(4)  | .0324(14) | .0126(11) | .0071(11) | -.0016(9)  | -.0017(10) | -.0096(10) |
| O14               | .7987(4)  | .7518(3)  | .7809(3)  | .0192(11) | .0097(10) | .0105(11) | -.0067(9)  | -.0035(9)  | .0000(8)   |
| C11               | .8363(6)  | .4659(4)  | .7547(5)  | .0238(16) | .0042(13) | .0199(18) | .0012(12)  | -.0077(14) | -.0037(11) |
| C12               | .9379(5)  | .4845(4)  | .5611(5)  | .0091(13) | .0169(15) | .0113(15) | .0008(12)  | -.0019(12) | -.0034(11) |
| C13               | .9395(7)  | .6763(5)  | .5038(5)  | .0211(17) | .0231(18) | .0131(17) | -.0034(15) | .0006(14)  | -.0070(14) |
| C14               | .8508(6)  | .6526(4)  | .6964(5)  | .0144(14) | .0148(15) | .0175(16) | -.0095(13) | -.0067(12) | .0006(11)  |
| O21               | .3043(6)  | .5594(4)  | .7894(5)  | .0344(16) | .0267(15) | .0228(16) | -.0046(13) | -.0095(13) | -.0047(13) |
| O22               | .5148(6)  | .6053(5)  | .3726(5)  | .0453(20) | .0313(17) | .0371(21) | -.0155(16) | -.0068(17) | -.0078(15) |
| O23               | .5411(5)  | .0320(4)  | .2402(4)  | .0330(15) | .0211(13) | .0178(14) | -.0046(11) | -.0055(12) | -.0075(11) |
| O24               | .3257(5)  | .9836(4)  | .6623(4)  | .0244(13) | .0189(12) | .0147(13) | -.0100(11) | .0009(10)  | -.0045(10) |
| C21               | .3580(5)  | .6932(4)  | .6417(5)  | .0135(14) | .0114(14) | .0167(16) | -.0056(12) | -.0082(12) | .0012(11)  |
| C22               | .4578(6)  | .7134(5)  | .4492(5)  | .0190(15) | .0162(16) | .0125(16) | -.0004(13) | -.0028(13) | -.0029(12) |
| C23               | .4666(6)  | .9022(5)  | .3885(5)  | .0121(13) | .0259(17) | .0114(15) | -.0111(14) | -.0017(12) | .0021(12)  |
| C24               | .3693(7)  | .8829(5)  | .5816(5)  | .0270(18) | .0180(17) | .0229(19) | -.0142(15) | -.0060(16) | .0006(14)  |
| H <sub>2</sub> O1 | .3721(10) | .7253(9)  | .0556(9)  | .0215(25) | .0324(26) | .0089(21) | -.0076(19) | -.0010(18) | -.0045(21) |
| H <sub>2</sub> O2 | .9091(12) | .6589(8)  | .0840(11) | .0189(22) | .0234(24) | .0388(34) | -.0136(24) | -.0142(22) | .0023(18)  |
| H <sub>2</sub> O3 | .5069(6)  | .2907(5)  | .4018(5)  | .0301(15) | .0359(17) | .0333(18) | -.0164(15) | -.0141(14) | -.0024(13) |
| H <sub>2</sub> O4 | .7783(5)  | .0848(4)  | .7519(4)  | .0305(14) | .0128(11) | .0185(13) | -.0077(10) | .0001(11)  | -.0066(10) |
| H <sub>2</sub> O5 | .9645(12) | .1683(8)  | .2722(13) | .0481(34) | .0186(23) | .0566(40) | -.0106(24) | -.0192(28) | -.0063(20) |
| H <sub>2</sub> O6 | .3184(8)  | .2253(8)  | .8590(12) | .0122(18) | .0240(21) | .0489(35) | -.0150(22) | .0011(19)  | -.0022(15) |

### E.5.7. Strukturbeschreibung und Diskussion

#### a) Allgemeines

Aufgrund der relativ engen chemischen Verwandtschaft zwischen den Erdalkalimetallen Sr und Ba durfte auch mit gewissen strukturellen Parallelen zwischen den formelgleichen Quadratsäureverb. gerechnet werden.

Tatsächlich liegen auch im  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Quadratanionen vor, die ein Sauerstoffatom besitzen, welches wie im  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nicht in der Metallkoordination mitwirkt.

Deutlichere Unterschiede ließen sich anhand des wesentlich größeren Ionenradius des  $\text{Ba}^{2+}$ -Ions (134 pm) verglichen mit dem  $\text{Sr}^{2+}$ -Ion (112 pm) erwarten.<sup>33)</sup>

Es stellte sich heraus, daß Ba hier mehr Sauerstoffatome um sich bindet als das Kation in der Sr-Verbindung und die Koordinationszahl 8+1 besitzt.

Insgesamt muß jedoch daraufhingewiesen werden, daß trotz gewisser Ähnlichkeiten die unterscheidenden Aspekte dominant in den Vordergrund treten. So bildet das  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  keine schichtartigen Strukturverbände aus, sondern formt eine komplizierte Polymerstruktur über alle drei Richtungen des Raumes.

Kürzlich berichteten Simonsen und Toftlund<sup>30)</sup> über eine Ba-haltige Quadratatverbindung. Dabei handelte es sich jedoch nicht um ein reines Bariumquadrat, sondern um ein Barium-tetrakis( $\mu$ -squamato-01,02)-diplatinat(II).

Sie stellten fest, daß hier zwei Pt-Atome durch vier Quadratanionen miteinander verbrückt werden und die restlichen Koordinationsstellen des Anions an Ba-Ionen gebunden sind.

Interessant ist, daß die Bindungslängen in den Anionen für eine gewisse Doppelbindungsfixierung sprechen könnten, wie sie sehr deutlich in der Geometrie der freien Quadratsäure zum Ausdruck kommt.

Man muß allerdings in Betracht ziehen, daß die anhand der Pt-Verbindung ermittelten Bindungslängen mit vergleichsweise hohen Standardabweichungen versehen sind, und das Strukturmodell nur bis zu einem R-Wert von 7,3% verfeinert wurde.

Allgemein können durch Röntgenbeugungsmessungen die Positionen leichterer Atome und damit die zwischen ihnen auftretenden Bindungslängen neben schwereren oder sogar sehr schweren Elementen nur mit geringer Genauigkeit bestimmt werden.

Für eine tiefere, vergleichende Diskussion der Anionenpeometrie wäre es daher von Vorteil, zu untersuchen ob Verbindungen mit Elementen niedrigerer Ordnungszahl ähnliche Hinweise auf eine mögliche Doppelbindungsfixierung liefern oder nicht.

#### b) Die Koordination der Ba-Ionen

Zwischen den Koordinationssphären des Ba1 und Ba2 lassen sich keine prinzipiellen Unterschiede erkennen. In beiden Fällen setzen sich die inneren Koordinationspartner aus je vier Quadratsauerstoffatomen und je vier Wassermolekülen zusammen. Je ein weiteres Wassermolekül befindet sich in erheblich weiterer Entfernung vom Zentralion und trägt einen kleinen, aber nicht übersehbaren Anteil, zur gesamten Bindungsordnung bei, die bereits mit den acht näheren Bindungspartnern nur knapp unter 2.00 liegt. Wird der neunte Ba-O-Abstand in die Summation miteinbezogen, so differieren die Gesamtwerte für Ba1 und Ba2 nur unwesentlich voneinander und übersteigen den theoretischen Wert um 3-4%.

Die Ba-O-Distanzen erstrecken sich für die kurzen Bindungen über einen Bereich von ca. 270 bis 294 pm; der längere Abstand beträgt in beiden Fällen fast genau 324 pm. Die Ba-H<sub>2</sub>O-Entfernungen unterscheiden sich dabei nicht wesentlich von den übrigen Ba-O-Bindungen und sind zum Teil bei den kürzesten Bindungslängen mitvertreten. (Tab. E26; Abb. E11-13)

Dusansoy, Protas, Mutin und Watelle <sup>31)</sup> berichteten über die Struktur des BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O und ermittelten für zehnfach koordiniertes Barium Ba-O-Abstände von 282 bis 329 pm.

Aus anderen Literaturangaben <sup>7)</sup> läßt sich ein Durchschnittswert für neunfach sauerstoffkoordiniertes Barium von 287 pm entnehmen, der recht nahe bei den hier berechneten durchschnittlichen Werten von 285 pm (Ba1) bzw. 286 pm (Ba2) liegt.

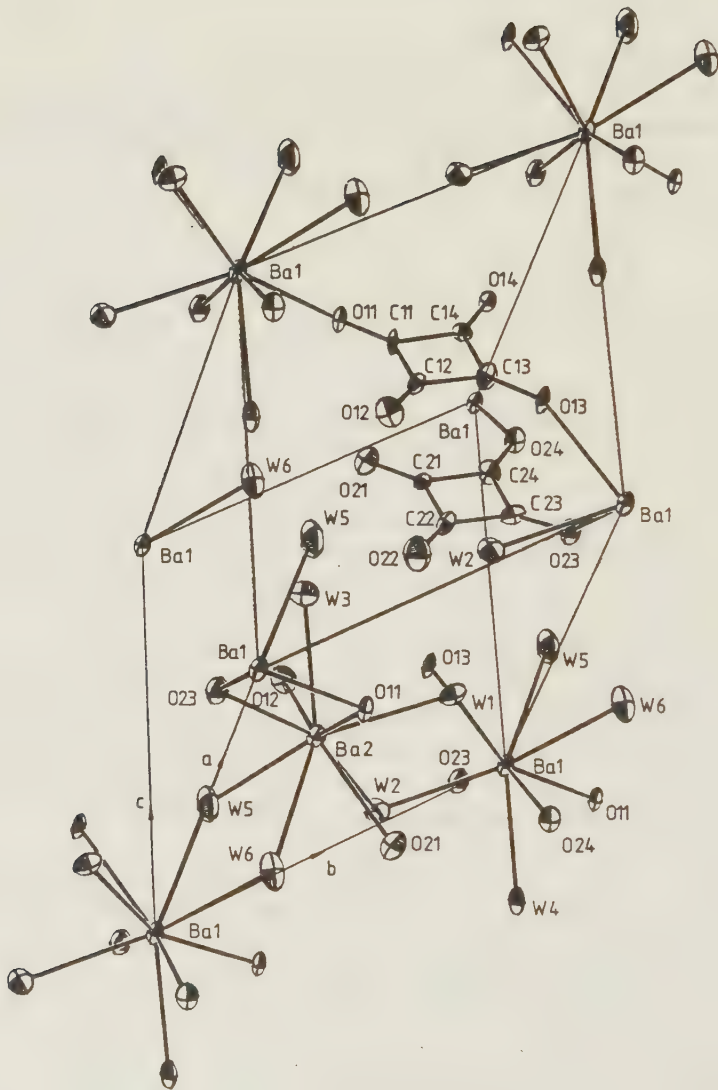


Abb. E11 Blick auf die Elementarzelle des  $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
(W= $\text{H}_2\text{O}$ ; Koordinationssphären z.T. ergänzt)

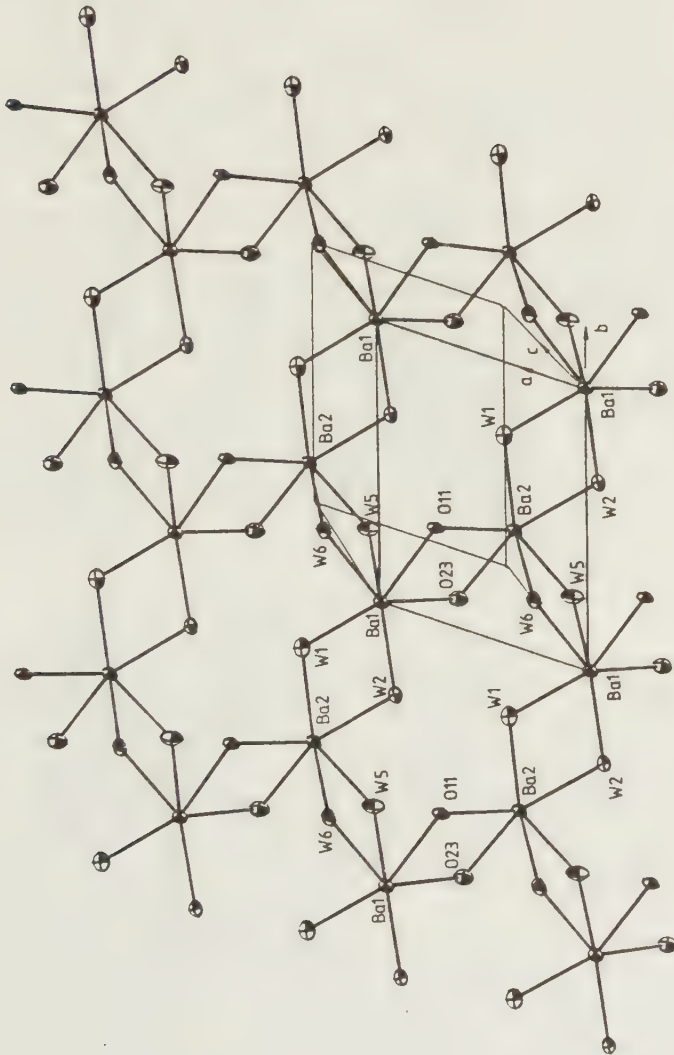


Abb. E12 Verknüpfung der Koordinationspolyeder des Ba1 und des Ba2 miteinander durch gemeinsame Sauerstoffatome

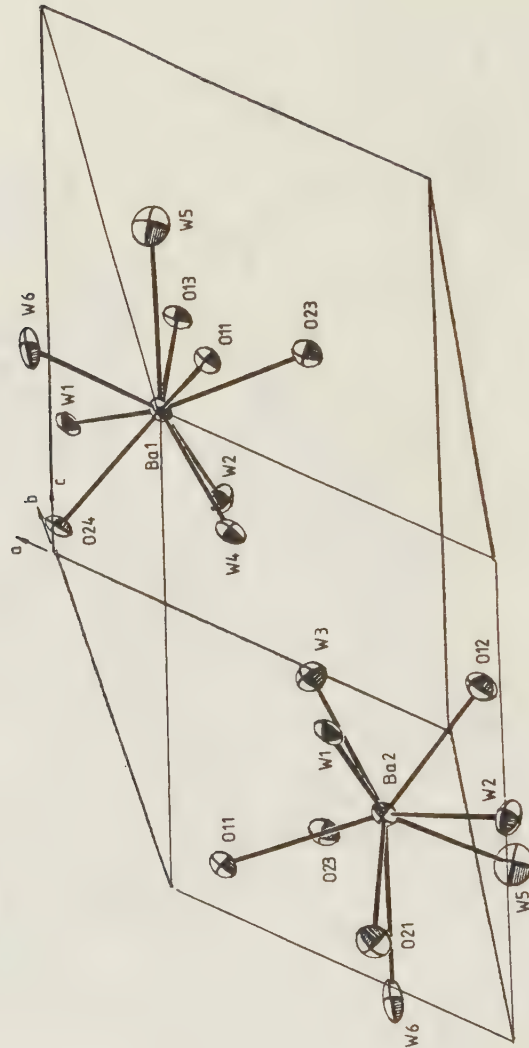


Abb. E13 Koordinationssphären des Ba1 und des Ba2

In dem von Ahmed und Glasser beschriebenen  $\text{Ba}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ <sup>32)</sup> sind die Bariumionen von acht Hydroxidionen in einem Abstand von 259 bzw. 266 pm umgeben.

Beide Koordinationssphären besitzen mehrere Quadratatsauerstoffatome und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle gemeinsam.  $\text{H}_2\text{O}5$  bildet zu Ba1 den langen Bindungsabstand, zu Ba2 aber einen kurzen. Umgekehrt ist  $\text{H}_2\text{O}6$  lang an Ba2, aber kurz an Ba1 gebunden.

O11, O23,  $\text{H}_2\text{O}1$ ,  $\text{H}_2\text{O}2$  und wie erwähnt  $\text{H}_2\text{O}5$  und  $\text{H}_2\text{O}6$  koordinieren beide Ba-Ionen. O14 und O22 sind jedoch in keiner Ba-O-Bindung vertreten. Die Ba-Koordinationspolyeder werden hier also auch durch  $\text{H}_2\text{O}$  und nicht wie im  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nur durch Quadrat-O-Atome miteinander verknüpft.

Abb.E12 illustriert diesen Zusammenhang. Sie läßt erkennen, daß dadurch eine Vernetzung der Bariumionen über gemeinsame Sauerstoffatome innerhalb der ab-Ebene hergestellt wird.

Die strukturchemische Funktion der Quadrationen wird im folgenden Abschnitt beleuchtet.

### c) Die Quadratanionen

Über die Diagonale O11-O13 des QuI (Abb.E14) werden die Ba1 entlang der kürzeren Flächendiagonale der bc-Ebene verbunden. Durch die Bindung O12-Ba2 und O11 eines benachbarten Quadratations anions wird die Verknüpfung zu einer parallel laufenden derartigen Kette hergestellt, so daß auf diese Weise für sich allein betrachtet eine zweidimensional unendliche Vernetzung resultiert. Auf die Kombination der Bariumkoordinationspolyeder entlang der ab-Ebene wurde bereits hingewiesen.

Ein weiteres polymeres Strukturmerkmal ist in Abb.E15 dargestellt. Hier verbindet QuII diagonal in der ac-Ebene liegende Ba1-Ionen untereinander. Dies geschieht allerdings über die cis-ständigen Sauerstoffatome O23 und O24. Wieder entstehen auf diese Weise Ketten, die durch O23 an Ba2 gebunden sind, welches durch die Bindung an O21 wiederum parallel liegende Verbände zu zweidimensional unendlichen Gebilden verknüpft.

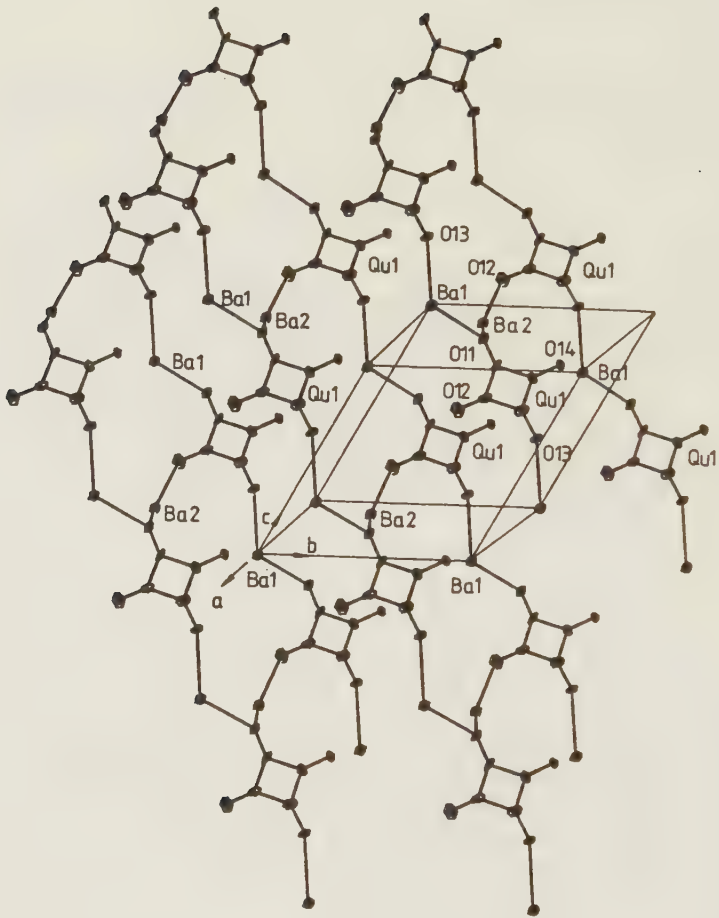


Abb. E14 Koordinierende Funktion des QuI

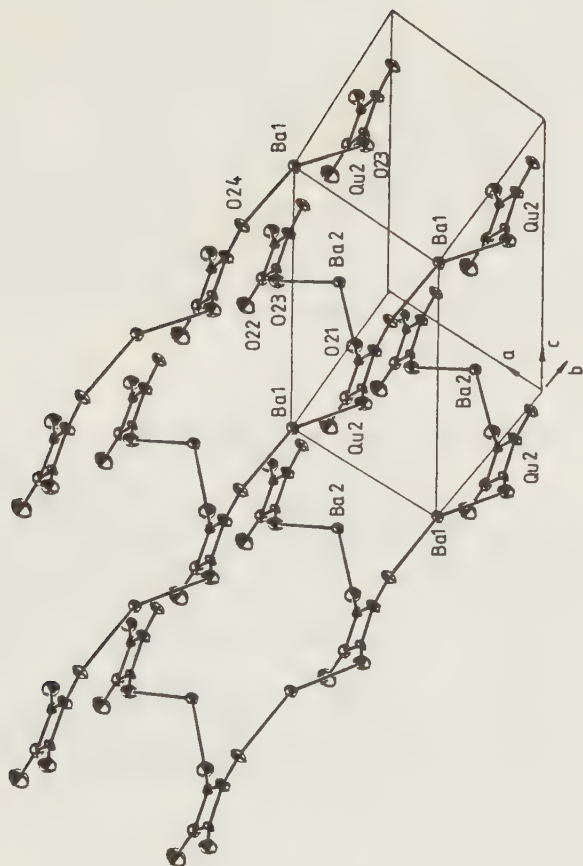


Abb. E15 Koordinierende Funktion des QuII

Betrachtet man diese unterschiedlichen Vernetzungsweisen im Zusammenhang, so entpuppt sich diese Kristallstruktur als relativ kompliziert gebautes Polymergerüst.

Bezüglich der Anionengeometrie kann gesagt werden, daß QuI etwas stärker gewellt ist als QuII und dabei bisphenoidisch verzerrt wurde. QuII besitzt dagegen eine schalenartige Gestalt. Die Ebenennormalen verlaufen fast parallel und schließen nur einen sehr kleinen Winkel miteinander ein. (Tab. E27)

Die Bindungslängen liegen in dem Bereich, der aus den früher beschriebenen Verbindungen hinlänglich bekannt ist. Dabei zeigt QuI sowohl im Hinblick auf die C-C- wie auch die C-O-Bindungsabstände eine etwas größere Streubreite als QuII.

Die Bindungswinkel im Quadratgerüst weichen bei QuII lediglich für C21 und C23 im Falle der OCC-Winkel stärker von der Idealgestalt ab. Bei QuI fallen hier nur die Winkel O11-C11-C12 und O11-C11-C14 besonders auf wobei auch der Winkel C11-C12-C13 am stärksten von  $90^\circ$  differiert.

#### d) Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen

Die große Zahl der für H-Brücken geeigneten Bindungswinkel und O-O-Abstände läßt die Annahme zu, daß auch hier wieder Wasserstoffbrückenbindungen eine wichtige Rolle spielen.

Die entsprechenden Werte sind in Tab. E28 zusammengefaßt, wo auch die durch Barium nicht koordinierten Atome O14 und O22 vertreten sind.

Die Winkel O13-W5-Ba1 ( $52.26^\circ$ ) und O21-W6-Ba2 ( $54.36^\circ$ ) sind für H-Brücken natürlich zu klein. In die Tabelle wurden sie jedoch aus Gründen der Vollständigkeit mitaufgenommen.

Tab. E26 Koordination der Bariumionen

a) Bindungsabstände und Bindungsordnung

|       |         |                  |               |                      |
|-------|---------|------------------|---------------|----------------------|
| in pm | Ba1-O13 | 269.5(3)         | 0.3267        | (W=H <sub>2</sub> O) |
|       | -O11    | 278.1(4)         | 0.2623        |                      |
|       | -W6     | 279.6(11)        | 0.2526        |                      |
|       | -W1     | 281.7(11)        | 0.2397        |                      |
|       | -W4     | 282.8(5)         | 0.2332        |                      |
|       | -O24    | 283.1(4)         | 0.2315        |                      |
|       | -O23    | 284.1(5)         | 0.2259        |                      |
|       | -W2     | <u>286.5(11)</u> | <u>0.2129</u> |                      |
|       | Ø=281   |                  | 1.9848        |                      |
|       | Ba1-W5  | <u>323.6(11)</u> | +0.0908       |                      |
|       | Ø=285   |                  | 2.0756        |                      |
|       |         |                  |               |                      |
|       | Ba2-O12 | 272.7(4)         | 0.3008        |                      |
|       | -O21    | 273.2(4)         | 0.2970        |                      |
|       | -O23    | 274.3(5)         | 0.2888        |                      |
|       | -W5     | 275.4(14)        | 0.2808        |                      |
|       | -W3     | 284.8(6)         | 0.2220        |                      |
|       | -O11    | 285.6(4)         | 0.2177        |                      |
|       | -W1     | 291.9(10)        | 0.1868        |                      |
|       | -W2     | <u>294.2(12)</u> | <u>0.1769</u> |                      |
|       | Ø=282   |                  | 1.9708        |                      |
|       | Ba2-W6  | <u>324.3(10)</u> | +0.0894       |                      |
|       | Ø=286   |                  | 2.0602        |                      |

Tab. E26 (Fortsetzung)  
b) Bindungswinkel um Ba

|         | Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkel-<br>atome voneinander in pm |
|---------|---------------|----------------|--------------------------------------------------|
| für Ba1 | 013/011       | 117.93(10)     | 469.2                                            |
|         | 013/W6        | 102.47(23)     | 428.2                                            |
|         | 013/W1        | 62.70(17)      | 287.0                                            |
|         | 013/W4        | 144.01(15)     | 525.3                                            |
|         | 013/024       | 131.04(14)     | 502.9                                            |
|         | 013/023       | 71.81(14)      | 324.9                                            |
|         | 013/W2        | 76.06(21)      | 342.8                                            |
|         | 013/W5        | 56.02(20)      | 282.6                                            |
|         | 011/W6        | 73.34(24)      | 333.1                                            |
|         | 011/W1        | 156.51(25)     | 548.1                                            |
|         | 011/W4        | 69.00(13)      | 317.8                                            |
|         | 011/024       | 106.56(11)     | 449.9                                            |
|         | 011/023       | 65.32(12)      | 303.5                                            |
|         | 011/W2        | 135.48(29)     | 522.6                                            |
|         | 011/W5        | 68.42(22)      | 340.4                                            |
|         | W6/W1         | 83.82(32)      | 373.9                                            |
|         | W6/W4         | 112.96(22)     | 468.9                                            |
|         | W6/024        | 70.75(22)      | 325.8                                            |
|         | W6/023        | 127.20(23)     | 505.0                                            |
|         | W6/W2         | 148.83(34)     | 545.4                                            |
|         | W6/W5         | 64.31(29)      | 323.2                                            |
|         | W1/W4         | 125.86(21)     | 502.7                                            |
|         | W1/024        | 68.85(17)      | 317.3                                            |
|         | W1/023        | 130.06(18)     | 513.0                                            |
|         | W1/W2         | 67.97(36)      | 317.7                                            |
|         | W1/W5         | 98.13(31)      | 458.1                                            |
|         | W4/024        | 69.84(15)      | 324.0                                            |
|         | W4/023        | 81.62(13)      | 370.5                                            |
|         | W4/W2         | 76.82(25)      | 353.7                                            |
|         | W4/W5         | 135.89(25)     | 562.2                                            |
|         | 024/023       | 151.12(15)     | 549.3                                            |
|         | 024/W2        | 86.64(20)      | 390.8                                            |
|         | 024/W5        | 134.32(26)     | 559.3                                            |

Tab. E26 (Fortsetzung)

|         | Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkel-<br>atome voneinander in pm |
|---------|---------------|----------------|--------------------------------------------------|
|         | 023/W2        | 82.55 (25)     | 376.4                                            |
|         | 023/W5        | 70.70 (27)     | 353.1                                            |
|         | W2/W5         | 130.05 (24)    | 553.2                                            |
| für Ba2 | 012/021       | 135.18 (17)    | 504.7                                            |
|         | 012/023       | 103.44 (13)    | 429.4                                            |
|         | 012/W5        | 73.44 (24)     | 327.7                                            |
|         | 012/W3        | 64.51 (18)     | 297.7                                            |
|         | 012/O11       | 144.04 (16)    | 531.1                                            |
|         | 012/W1        | 85.28 (19)     | 382.7                                            |
|         | 012/W2        | 71.78 (20)     | 332.8                                            |
|         | 012/W6        | 137.65 (24)    | 557.0                                            |
|         | 012/023       | 118.60 (12)    | 470.8                                            |
|         | 021/W5        | 98.44 (26)     | 415.4                                            |
|         | 021/W3        | 145.52 (18)    | 533.0                                            |
|         | 021/O11       | 73.15 (15)     | 333.1                                            |
|         | 021/W1        | 76.47 (19)     | 350.1                                            |
|         | 021/W2        | 63.40 (20)     | 298.7                                            |
|         | 021/W6        | 50.95 (20)     | 261.1                                            |
|         | 023/W5        | 79.49 (28)     | 351.4                                            |
|         | 023/W3        | 66.60 (15)     | 307.1                                            |
|         | 023/O11       | 65.60 (12)     | 303.5                                            |
|         | 023/W1        | 134.55 (27)    | 522.3                                            |
|         | 023/W2        | 159.59 (27)    | 559.5                                            |
|         | 023/W6        | 75.22 (21)     | 367.4                                            |
|         | W5/W3         | 115.71 (25)    | 474.3                                            |
|         | W5/O11        | 132.08 (24)    | 512.6                                            |
|         | W5/W1         | 144.08 (34)    | 539.6                                            |
|         | W5/W2         | 80.15 (35)     | 366.9                                            |
|         | W5/W6         | 64.63 (28)     | 323.2                                            |
|         | W3/O11        | 80.13 (14)     | 367.1                                            |
|         | W3/W1         | 78.27 (23)     | 364.0                                            |
|         | W3/W2         | 124.68 (23)    | 512.8                                            |
|         | W3/W6         | 140.48 (23)    | 573.3                                            |
|         | O11/W1        | 81.19 (22)     | 375.8                                            |
|         | O11/W2        | 129.74 (20)    | 524.9                                            |
|         | O11/W6        | 75.09 (22)     | 372.9                                            |

Tab. E26 (Fortsetzung)

| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome voneinander in pm |
|---------------|----------------|---------------------------------------------|
| W1/W2         | 65.64(34)      | 317.7                                       |
| W1/W6         | 126.43(22)     | 550.3                                       |
| W2/W6         | 94.79(28)      | 455.6                                       |

Tab. E27 Geometrie der Quadratisationen

Ebenengleichungen:

$$\text{QuI} \quad 6.4084x + 0.8482y + 3.3022z = 8.2736$$

$$\text{QuII} \quad 6.3695x + 0.6652y + 3.3114z = 4.8948$$

$$\text{Winkel zwischen den Ebenennormalen:} \quad 1.44^\circ$$

Abweichungen von der Ebene in pm

|     |       |     |       |
|-----|-------|-----|-------|
| O11 | -5.89 | O21 | 2.98  |
| O12 | 7.19  | O22 | 2.10  |
| O13 | -6.43 | O23 | 3.33  |
| O14 | 6.11  | O24 | 2.68  |
| C11 | -2.71 | C21 | -2.85 |
| C12 | 0.08  | C22 | -1.70 |
| C13 | -1.54 | C23 | -3.59 |
| C14 | 3.18  | C24 | -2.96 |

Bindungslängen in pm

|         |          |         |          |
|---------|----------|---------|----------|
| C11-C12 | 147.3(5) | C11-O11 | 126.5(5) |
| C12-C13 | 147.7(7) | C12-O12 | 124.4(7) |
| C13-C14 | 145.6(5) | C13-O13 | 125.0(5) |
| C14-C11 | 145.5(7) | C14-O14 | 125.9(6) |
| C21-C22 | 146.1(5) | C21-O21 | 125.1(6) |
| C22-C23 | 145.8(8) | C22-O22 | 126.6(8) |
| C23-C24 | 146.8(5) | C23-O23 | 126.0(5) |
| C24-C21 | 147.1(7) | C24-O24 | 125.6(7) |

Tab. E27 (Fortsetzung)

| Bindungswinkel | <u>Schenkel</u> | <u>Winkel in Grad</u> |
|----------------|-----------------|-----------------------|
| um C11         | 011/C12         | 140.03(46)            |
|                | 011/C14         | 129.46(40)            |
|                | C12/C14         | 90.50(33)             |
| um C12         | 012/C11         | 136.41(44)            |
|                | 012/C13         | 134.76(38)            |
|                | C11/C13         | 88.76(35)             |
| um C13         | 013/C12         | 133.44(43)            |
|                | 013/C14         | 136.25(52)            |
|                | C12/C14         | 90.30(34)             |
| um C14         | 014/C11         | 133.94(34)            |
|                | 014/C13         | 135.72(43)            |
|                | C11/C13         | 90.29(38)             |
| um C21         | 021/C22         | 131.71(48)            |
|                | 021/C24         | 138.39(43)            |
|                | C22/C24         | 89.75(34)             |
| um C22         | 022/C21         | 133.13(38)            |
|                | 022/C23         | 136.32(46)            |
|                | C21/C23         | 90.54(38)             |
| um C23         | 023/C22         | 138.28(44)            |
|                | 023/C24         | 131.50(53)            |
|                | C22/C24         | 89.95(35)             |
| um C24         | 024/C21         | 135.05(36)            |
|                | 024/C23         | 135.10(48)            |
|                | C21/C23         | 89.75(40)             |

Tab. E28 Geometrie möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

| Winkel um | Schenkel | Winkel in Grad      | Schenkellänge in pm |
|-----------|----------|---------------------|---------------------|
| W1        | O14/Ba1  | 120.40(28)          | 277.7/281.7         |
|           | O14/Ba2  | 102.78(32)          | 277.7/291.9         |
|           | O14/O22  | 98.73(41)           | 277.7/293.4         |
|           | Ba1/Ba2  | 114.25(42)          |                     |
|           | Ba1/O22  | 121.70(32)          |                     |
|           | Ba2/O22  | <u>94.47(27)</u>    |                     |
|           |          | $\varnothing=108.7$ |                     |
| W2        | O22/O14  | 105.62(51)          | 269.7/274.5         |
|           | O22/Ba1  | 106.30(34)          | 269.7/286.5         |
|           | O22/Ba2  | 114.36(32)          | 269.7/294.2         |
|           | O14/Ba1  | 98.67(28)           |                     |
|           | O14/Ba2  | 118.08(33)          |                     |
|           | Ba1/Ba2  | <u>112.13(47)</u>   |                     |
|           |          | $\varnothing=109.2$ |                     |
| W3        | O22/O24  | 139.37(21)          | 260.8/274.3         |
|           | O22/W5   | 101.35(37)          | 260.8/274.4         |
|           | O22/Ba2  | 103.85(22)          | 260.8/284.8         |
|           | O24/W5   | 103.39(31)          |                     |
|           | O24/Ba2  | 96.98(24)           |                     |
|           | W5/Ba2   | <u>110.53(27)</u>   |                     |
|           |          | $\varnothing=109.3$ |                     |
| W4        | O14/W6   | 106.27(30)          | 271.2/277.4         |
|           | O14/Ba1  | 100.39(16)          | 271.2/282.8         |
|           | O14/O12  | 134.82(18)          | 271.2/283.7         |
|           | W6/Ba1   | 115.09(23)          |                     |
|           | W6/O12   | 105.45(28)          |                     |
|           | Ba1/O12  | <u>94.33(21)</u>    |                     |
|           |          | $\varnothing=109.4$ |                     |

Tab. E28 (Fortsetzung)

| Winkel um | Schenkel | Winkel in Grad    | Schenkellänge in pm |
|-----------|----------|-------------------|---------------------|
| W5        | W3/Ba2   | 122.42(40)        | 274.4/275.4         |
|           | W3/O13   | 105.47(47)        | 274.4/282.6         |
|           | W3/Ba1   | 103.74(47)        | 274.4/323.6         |
|           | Ba2/O13  | 131.50(52)        |                     |
|           | Ba2/Ba1  | 116.16(34)        |                     |
|           | O13/Ba1  | <u>52.26(20)</u>  |                     |
|           |          | $\emptyset=105.3$ |                     |
| W6        | O21/W4   | 105.67(43)        | 261.1/277.4         |
|           | O21/Ba1  | 136.36(47)        | 261.1/279.6         |
|           | O21/Ba2  | 54.36(21)         | 261.1/324.3         |
|           | W4/Ba1   | 117.96(37)        |                     |
|           | W4/Ba2   | 100.29(36)        |                     |
|           | Ba1/Ba2  | <u>114.67(29)</u> |                     |
|           |          | $\emptyset=104.9$ |                     |

Tab. E29 Ausgewählte Winkel um die an Ba koordinierten O-Atome

|             |            |
|-------------|------------|
| C11-O11-Ba1 | 118.84(33) |
| C11-O11-Ba2 | 122.68(38) |
| Ba1-O11-Ba2 | 113.58(12) |
| C12-O12-Ba2 | 138.95(39) |
| C13-O13-Ba1 | 153.07(47) |
| C21-O21-Ba2 | 148.00(47) |
| C23-O23-Ba2 | 123.15(40) |
| C23-O23-Ba1 | 121.22(42) |
| Ba1-O23-Ba2 | 115.25(13) |
| C24-O24-Ba1 | 133.36(39) |

F. Das  $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$

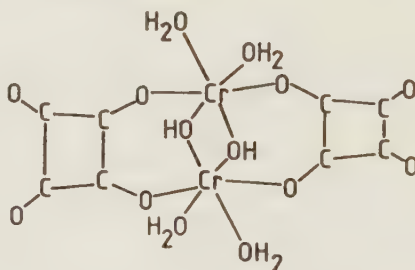
F.1. Allg. Bemerkungen zu dreiwertigen Quadratat

Diese Arbeit widmete sich vor allem der Beschreibung von Quadratsäureverb. zweiwertiger Metalle. Andere Autoren <sup>9,15)</sup> berichteten über Verbindungen mit Alkalimetallen. Wenig Beachtung fanden hingegen Quadratat mit dreiwertigen Kationen.

Obwohl schon West und Niu <sup>2)</sup> die Darstellung von Verbindungen des Typs  $M^{3+}(C_4O_4)(OH) \cdot 3H_2O$  beschrieben, wurde erst vor kurzem die Struktur des Chromkomplexes durch Chesick und Doany <sup>29)</sup> gelöst.

In diesem triklinen Chromquadratat ist das Quadratat anion durch zwei cis-ständige O-Atome an zwei Cr-Ionen gebunden, die miteinander durch zwei OH<sup>-</sup>-Ionen verbrückt sind. Die Koordinationssphäre der Metallionen wird durch zwei Wassermoleküle und ein weiteres Quadratat zum Oktaeder ergänzt.

Abb. F1



Die je zwei restlichen Sauerstoffatome der Quadratat wirken in keiner Metall-O-Koordination mit, sondern sind offenbar in Wasserstoffbrückenbindungen vertreten. Diese Verbindung ist also durch das Auftreten isolierter, OH-verbrückter  $Cr^{3+}$ -Paare ausgezeichnet und kann daher nicht als Koordinationspolymer bezeichnet werden.

Auch hier fällt auf, daß die Cr-H<sub>2</sub>O-Abstände nicht wesentlich von Cr-OH- bzw. Cr-O-Quadratatbindungen abweichen. Die Bindungslängen im Quadratat anion liegen in dem bekannten Rahmen (C-O 124.1-127.2 pm; C-C 143.4-148.4 pm).

Chesick und Doany fanden bei ihren Untersuchungen noch ein weiteres, monoklines Chromquadratrat, für das sie die Formel  $\text{Cr}(\text{C}_4\text{O}_4)_{3/2} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  angaben<sup>29)</sup>.

Abweichend von allen anderen bekannten Quadratatkomplexen trat hier ein isolierter  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Oktaeder auf, der nur durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Quadratatanionen verbunden war. Die Cr-H<sub>2</sub>O-Abstände waren denen im  $\text{Cr}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sehr ähnlich (194.9-197.1 pm im  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Oktaeder; 195.6-198.9 pm im di- $\mu$ -dihydroxo-di- $\mu$ -squarato-Dimeren).

In den kristallographisch nicht äquivalenten Quadrationen traten folgende Bindungslängen auf: C-O 125.5-126.2 pm, C-C 144.7-146.9 pm bzw. C-O 124.5-126.1 pm, C-C 145.7-147.0 pm. Auch hier liegt kein Polymerkomplex vor.

Es schien nun angebracht, die eigenen Ergebnisse durch Untersuchung eines geeigneten dreiwertigen Metallquadratates abzurufen. Dabei bot sich ein Vertreter der Scandiumgruppe an, die chemisch eine größere Verwandtschaft zu den Erdalkalielelementen aufweist als mit den Angehörigen der dritten Hauptgruppe des Periodensystems.

Es wurde Yttrium gewählt, da es zu relativ geringen Kosten erhältlich ist, und als mittleres Element der Scandiumgruppe als durchschnittlicher Repräsentant angesehen werden darf.

## F.2. Darstellung der Verbindung

Die schwerlösliche Verbindung, die in platten, tafeligen, farblosen Kristallen kristallisiert, konnte zweckmäßig aus wssrg. Lsg. durch folgenden Ansatz gewonnen werden:

1ml  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  0.77m + 4ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurden vorsichtig mit 5ml 0.1m  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ -Lsg. überschichtet.

Das Produkt fiel im Verlaufe einiger Tage in Form verwachsener Kristallaggregate an; vereinzelt traten auch gut ausgebildete, flächenarme Einkristalle auf. Darstellungsversuche mittels Gelkristallisation führten zu keinen besseren Ergebnissen.

F.5. Elementaranalyse und IR

Die elementaranalytischen Untersuchungen erbrachten Werte, die sich mit der angegebenen Summenformel vereinbaren ließen.

|   | ber.  | gef. (%)                 |
|---|-------|--------------------------|
| C | 21.90 | 21.47-21.66              |
| H | 2.45  | 2.56-2.65                |
| N | 27.02 | 26.35 (komplexometrisch) |

Diese Werte führen jedoch nicht zwingend auf den angegebenen Wassergehalt, da sich bei Erweiterung der Summenformel um ein zusätzliches Wassermolekül die zu erwartenden Elementgehalte nur um kleine Beträge verändern würden, die nahe den analytischen Fehlergrenzen liegen.

Ein erhellendes Argument lieferte außer der röntgenographischen Strukturbestimmung die nach der Schwefelmethode (Bromoform/Cyclohexan) gemessene Dichte von  $2.22 \text{ g/cm}^3$ . Der berechnete Wert für  $8 \text{ H}_2\text{O}$  pro Formeleinheit beträgt  $2.23 \text{ g/cm}^3$ , der für  $9 \text{ H}_2\text{O}$  jedoch  $2.30 \text{ g/cm}^3$ .

Dies spricht klar für die vorstehend genannte Formel.

Das IR-Spektrum zeigte wie in den vorher beschriebenen Fällen die typischen Quadratatbanden.

| $\text{cm}^{-1}$ |                  |
|------------------|------------------|
| 3590             | m, Schulter      |
| 3410             | sst, verbreitert |
| 3200             | sst, sehr breit  |
| 2220             | m, scharf        |
| 1790             | m, scharf        |
| 1600             | sst, scharf      |
| 1510             | sst, sehr breit  |
| 1380             | sst, scharf      |
| 1105             | m, Schulter      |
| 1090             | m, scharf        |
| 400              | m, scharf        |

F.4. Thermischer Abbau und DTA

Trotz des beachtlichen Wassergehalts erwies sich diese Verbindung als thermisch recht stabil. Bis 110°C war kein Gewichtsverlust feststellbar. Dann setzte eine beträchtliche Wasserabgabe ein, die etwa sieben Wassermolekülen pro Formeleinheit entsprach (theor. Gewichtsabnahme 19.16%; exp. 19.6%). Erst ab ca. 150°C verringerte sich das Gewicht neuerdings bis auf einen Wert, der einem Gewichtsverlust von 21.5% entspricht. Dies kommt dem theor. Betrag von 21.90% für den Verlust von 8H<sub>2</sub>O recht nahe. (Abb. F2a) Zwei Einkristalle der Verbindung wurden in Markröhrchen gerammt und erhitzt. Der erste wurde bis 140°C, der zweite bis 225°C erwärmt. In beiden Fällen zeigte die Drehkristallaufnahme, daß der Einkristallcharakter erhalten geblieben war, wenn auch Reflexe bei hohen  $\theta$ -Werten nicht mehr auftraten. Formal kommt dies einem hohen Temperaturfaktor gleich.

Beim Wiederbefeuchten der so behandelten Kristalle mit Wasser ging die Einkristallnatur verloren, und die Drehkristallaufnahmen stimmten mit der Pulveraufnahme des Octahydrats überein.

Die Pulveraufnahmen des völlig entwässerten Präparates und des Monohydrats zeigten bezüglich der Linienlagen große Ähnlichkeit. Hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse bestanden jedoch größere Unterschiede.

| Tab. F1 Debye-Scherrer-Aufnahmen des |         |                                |         |
|--------------------------------------|---------|--------------------------------|---------|
| Monohydrats                          |         | und des entwässerten Präparats |         |
| Int.                                 | d in pm | Int.                           | d in pm |
| ss                                   | 1028    | st                             | 1011    |
|                                      |         | s                              | 769     |
| ss                                   | 622     | m                              | 628     |
| sst                                  | 581     | sst                            | 575     |
| st                                   | 529     | m                              | 528     |
|                                      |         | s                              | 497     |
| m                                    | 465     | st                             | 466     |
|                                      |         | s                              | 435     |
| m                                    | 410     | m                              | 421     |
| m                                    | 383     | ss                             | 387     |
| m                                    | 375     | st                             | 375     |
| s-m                                  | 353     | m                              | 349     |

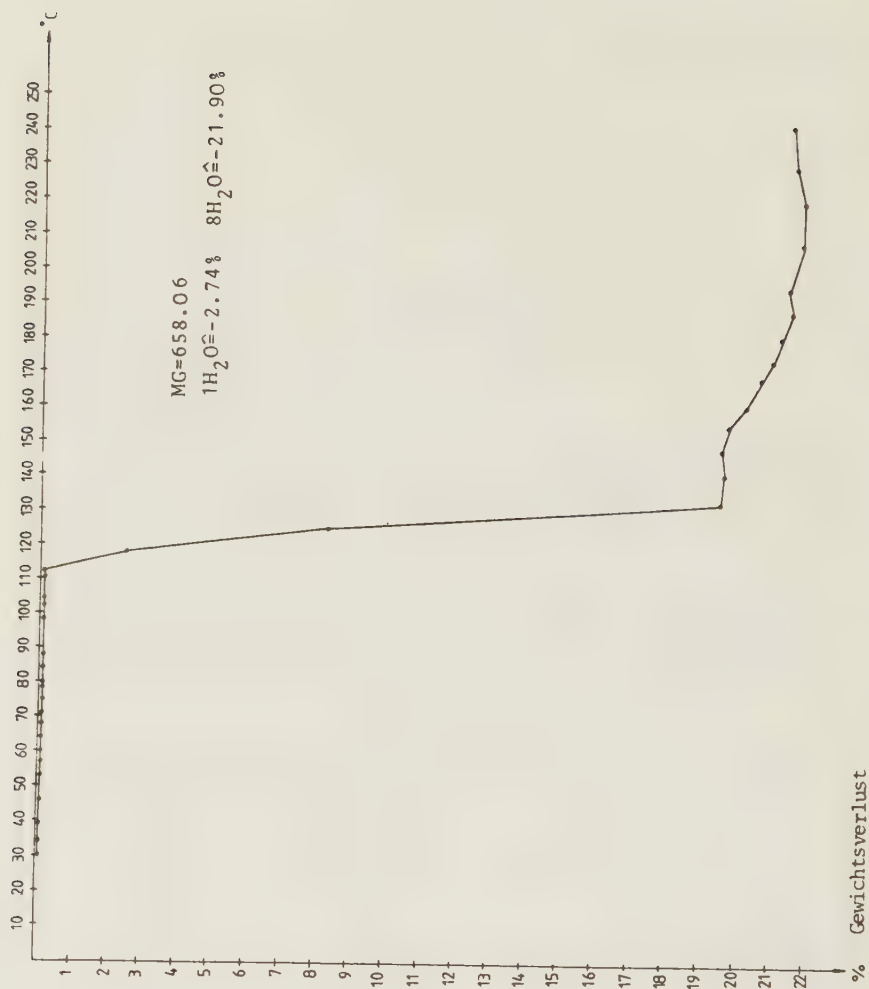


Abb. F2a Thermogravimetrischer Abbau des  $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$

Tab. F2 Mit LAZY/PULVERIX berechnetes Pulverdiagramm des  
 $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$

| d in pm | Int. | hkl          | d in pm | Int. | hkl          |
|---------|------|--------------|---------|------|--------------|
| 632     | 143  | 011          | 256     | 81   | 31 $\bar{3}$ |
| 596     | 1000 | 200          | 255     | 163  | 41 $\bar{2}$ |
| 574     | 341  | 11 $\bar{1}$ | 250     | 114  | 004          |
| 544     | 680  | 111          | 241     | 175  | 420          |
| 500     | 133  | 002          | 240     | 118  | 322          |
| 478     | 369  | 10 $\bar{2}$ | 239     | 219  | 032          |
| 448     | 387  | 21 $\bar{1}$ |         | 158  | 11 $\bar{4}$ |
| 445     | 644  | 102          | 238     | 116  | 231          |
| 420     | 218  | 211          | 233     | 91   | 313          |
| 408     | 281  | 020          | 225     | 180  | 330          |
| 397     | 105  | 300          | 224     | 94   | 50 $\bar{2}$ |
| 337     | 189  | 220          | 213     | 168  | 024          |
| 327     | 532  | 311          | 195     | 148  | 224          |
| 308     | 96   | 013          | 193     | 92   | 240          |
| 301     | 255  | 122          | 188     | 116  | 14 $\bar{2}$ |
| 297     | 209  | 302          | 185     | 92   | 522          |
| 292     | 138  | 113          | 181     | 110  | 42 $\bar{4}$ |
| 285     | 91   | 21 $\bar{3}$ | 179     | 81   | 215          |
| 276     | 162  | 41 $\bar{1}$ |         | 117  | 620          |
| 264     | 87   | 213          |         |      |              |

Das Thermogramm des  $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$  enthielt als einzig endotherme Reaktion einen starken Peak bei 167°C. Dieser rührt wahrscheinlich von der Abgabe des Kristallwassers her.

Die nächste Veränderung machte sich erst bei 412°C durch einen sehr stark exothermen Ausschlag bemerkbar. (Abb. F2b)

Der Rückstand war von kaffeebrauner Farbe und offenbar röntgenamorph.

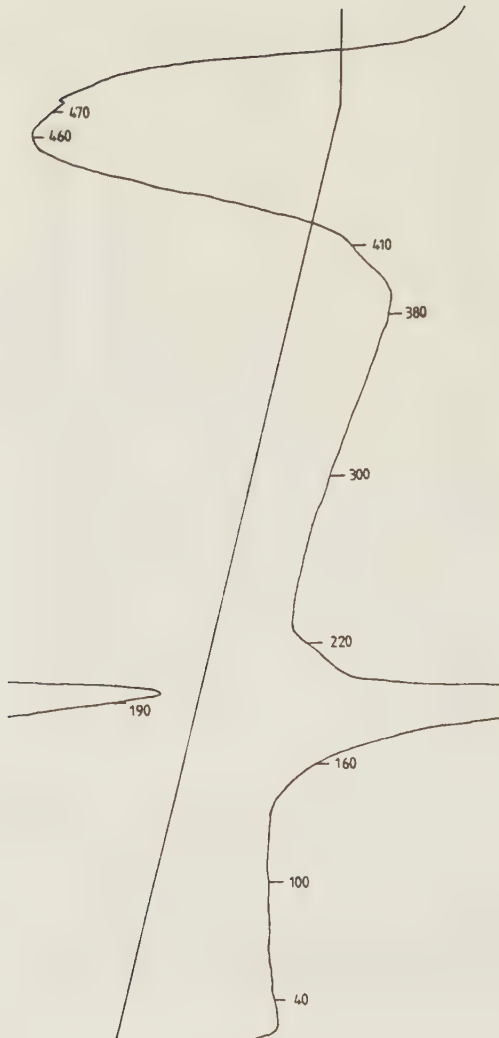


Abb. F2b Thermogramm des  $\text{Y}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

#### F.5. Strukturbestimmung

Aus Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen konnten zunächst die groben Abmessungen der Elementarzelle berechnet werden. Die beobachtete Beugungssymmetrie war mit dem monoklinen Kristallsystem vereinbar. Die systematischen Auslöschungen verrieten eine Gleitspiegelebene des Typs c senkrecht zur b-Achse. Integrale Auslöschungen wurden nicht beobachtet. Daher kamen die Raumgruppen Pc und P2/c in Frage. Die Strukturbestimmung bestätigte die Raumgruppe Pc.

An einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens wurden die Gitterkonstanten verfeinert, und die Intensitäten der Reflexe einer Halbkugel des reziproken Raumes bis zu einem Beugungswinkel von  $\Theta < 36^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ , Zr-Filter) gemessen.

Während der Messung traten offenbar durch Vibrationen des Kristalles deutliche Schwankungen der Intensität des Referenzreflexes auf. Dies führte dazu, daß einige Lochstreifen keine brauchbare Intensitätsstatistik des Referenzreflexes aufwiesen. Um die Meßgüte dadurch nicht übermäßig zu vermindern, wurden solche Streifen für die Strukturermittlung nicht verwendet.

Es ergab sich der relativ hohe interne R-Wert von 7.27%, der es unter diesen Umständen nicht angebracht erscheinen ließ, die Temperaturfaktoren der leichten Atome anisotrop zu verfeinern.

Im Verlauf der Datenreduktion wurden die Meßwerte der Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Schließlich wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt, und aus den äquivalenten Reflexen ein Satz symmetrieunabhängiger Reflexe gebildet. Alle F mit  $|F| < 2.5\sigma_F$  wurden bei den Rechnungen als nicht beobachtet eingestuft.

Die Pattersonsynthese zeigte starke Erhebungen, aus denen sich die Positionen der Y-Atome ableiten ließen.

Nach dem Ursprungsmaximum waren die auffälligsten Erhebungen bei a) 0 0.5 0.5 b) 0.5 0.5 0.25 c) 0.5 0 0.25 zu finden.

Das Maximum a) war doppelt so hoch wie b) und c).

In der Raumgruppe  $Pc$  lassen sich starke Maxima der Pattersonsynthese vor allem auf der Harkergeraden  $0 \ v \ 0.5$  erwarten. Diese Harkergerade stellt offenbar das Tripel a) mit  $v=0.5$  dar. Da sich aufgrund des Volumens der Elementarzelle und der Dichtemessung in Verbindung mit dem Molekulargewicht zwei Formeleinheiten, und damit insgesamt vier Y-Atome in der Elementarzelle befinden müssen, und in der Raumgruppe  $Pc$  nur die allg. zweizählige Lage zur Verfügung steht, kann das Auftreten lediglich eines einzigen Harkermaximums nur durch die Annahme erklärt werden, daß hier die Interkombination der Punktlagen von  $Y1$  und  $Y2$  mit sich selbst aufgrund besonderer  $y$ -Parameter zusammenfallen. Demzufolge müßten die beiden kristallographisch verschiedenen Yttriumatome den Parameter  $y \approx 0.25$  besitzen.

Der Ursprung ist in  $x$  und  $z$  frei wählbar; daher konnte  $Y1$  mit den Koordinaten  $0 \ .25 \ .25$  versehen werden.

Aus den Pattersontripeln b) und c) konnte abgeleitet werden, daß sich die  $x$ - und  $z$ -Parameter des Atoms  $Y2$  von denen des  $Y1$  um  $0.5$  bzw.  $0.25$  unterscheiden mußten. Die Lage  $Y2$  erhielt deshalb die Koordinaten  $.50 \ .25 \ 0$ .

Eine Strukturfaktorrechnung mit diesen Punktlagen erbrachte nach vier Zyklen Least-Squares-Verfeinerung einen konventionellen  $R$ -Wert von  $30\%$ . +)

Der Fouriersynthese konnten weitere Atomlagen entnommen werden. Durch mehrere Fourier- und Differenzfouriersynthesen gelang es schließlich das Strukturmodell ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome zu komplettieren.

Der besondere  $y$ -Parameter von ca.  $0.25$  der beiden Yttriumatome bewirkt, daß alle Reflexe  $hkl$  mit  $k+l \neq 2n$  im Durchschnitt erheblich geringere Intensität besitzen als solche mit  $k+l=2n$ , da sich im ersteren Fall die Streuwellen der Y-Atome weitgehend auslöschen, und die verbleibende Intensität nur noch auf die Streubeiträge der leichten Atome zurückzuführen ist.

Dieser Zusammenhang ist sehr deutlich auf Weissenbergaufnahmen bei Drehung um die  $b$ -Achse erkennbar, wo die Girlanden mit entsprechendem  $l$  auffallend schwächer erscheinen und bei hohen  $\theta$ -Werten fast gänzlich fehlen, da bei höheren  $(\sin\theta)/\lambda$ -Werten die Atomformfaktoren der leichten Atome sehr schnell auf Null abfallen.

+) Deutung der Pattersonsynthese war auch in  $P2/c$  möglich. Die daraus resultierenden Y-Lagen ergaben einen schlechteren  $R$ -Wert.

Tab. F3      Kristallographische Daten für  $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$

|                                          |                                                                                                                      |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallform und<br>-abmessungen         | Prismatische Tafel<br>ca. 0.17 x 0.08 x 0.18 mm <sup>3</sup>                                                         |
| Kristallsystem                           | monoklin                                                                                                             |
| Raumgruppe                               | Pc                                                                                                                   |
| Reflexionsbedingungen                    | h0l l=2n      (00l l=2n)                                                                                             |
| Gitterkonstanten                         | a=1198.0(2) pm<br>b= 816.8(1) pm $\beta=95.81(3)^\circ$<br>c=1004.6(1) pm<br>$V_{EZ}=977.98 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ |
| Molekulargewicht                         | 658.06                                                                                                               |
| Dichte                                   | $\rho_{T\theta}=2.23 \text{ g/cm}^3$ $\rho_{exp}=2.22 \text{ g/cm}^3$                                                |
| Formeleinheiten in der<br>Elementarzelle | Z=2                                                                                                                  |
| linearer Schwächungskoeff.               | 60.02 cm <sup>-1</sup> (MoK $\alpha$ )                                                                               |
| $\theta$ -Bereich                        | $\theta < 36^\circ$                                                                                                  |
| symmetrieunabhängige                     | 4166      (gemessen 7904)                                                                                            |
| Reflexe                                  |                                                                                                                      |
| davon $ F  \leq 2.5 \sigma_{ F }$        | 643                                                                                                                  |
| Daten-R-Wert                             | 7.27%                                                                                                                |
| N/Np                                     | 24.1                                                                                                                 |
| R-Werte                                  | R=11.40% $R_w=8.96\%$ $R_g=9.30\%$                                                                                   |
| Gewichtungsschema                        | $w=k/(\sigma_{ F }^2 + g \cdot  F ^2)$<br>mit k=4.5058      g=0.0                                                    |
| Wellung der letzten                      | +2.61/-2.32 el $\cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$                                                                       |
| Differenzfouriersynthese                 |                                                                                                                      |

Tab. 14 Parameter  $\{u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8, u_9, u_{10}, u_{11}, u_{12}\}$

| Atom              | x         | y         | z         | $u_1/10^4$ | $u_2$    | $u_3$     | $u_4$     | $u_5$     | $u_6$ | $u_7$ | $u_8$ | $u_9$ | $u_{10}$ | $u_{11}$ | $u_{12}$  |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|-----------|-----------|-----------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|-----------|
| Y1                | .0000     | .2500(2)  | .2500     | .0207(5)   | .0048(3) | .0165(4)  |           |           |       |       |       |       |          |          |           |
| Y2                | .4956(1)  | .2418(2)  | .5147(1)  | .0191(5)   | .0086(4) | .0108(3)  |           |           |       |       |       |       |          |          | -.0012(7) |
| G11               | .8896(9)  | .9824(9)  | .7264(9)  | .0177(13)  |          |           |           |           |       |       |       |       |          |          | .0052(7)  |
| G12               | .8274(9)  | .7773(12) | .8437(8)  | .0177(14)  | Atom     | x         | y         | z         |       |       |       |       |          |          |           |
| G13               | .9412(9)  | .5163(10) | .6025(9)  | .0177(15)  | C11      | .0004(12) | .1296(10) | .6017(11) |       |       |       |       |          |          | .0252(17) |
| G14               | .9859(11) | .1666(14) | .4714(10) | .0327(17)  | C12      | .8628(11) | .2917(11) | .7355(9)  |       |       |       |       |          |          | .0127(15) |
| G21               | .5347(8)  | .0137(9)  | .1557(8)  | .0087(13)  | C13      | .9265(10) | .3694(9)  | .6348(10) |       |       |       |       |          |          | .0070(14) |
| G22               | .4981(7)  | .6525(9)  | .2844(7)  | .0026(11)  | C14      | .9502(9)  | .2091(9)  | .5792(8)  |       |       |       |       |          |          | .0042(13) |
| G23               | .5990(12) | .4878(12) | .0266(11) | .0375(17)  | C21      | .5737(12) | .8719(10) | .1378(11) |       |       |       |       |          |          | .0204(16) |
| G24               | .6875(9)  | .8373(12) | .9426(9)  | .0209(15)  | C22      | .5516(13) | .7097(12) | .1939(11) |       |       |       |       |          |          | .0392(18) |
| G31               | .1816(8)  | .2554(9)  | .1949(8)  | .0112(13)  | C23      | .5987(10) | .6256(9)  | .0829(9)  |       |       |       |       |          |          | .0079(14) |
| G32               | .3507(10) | .4459(12) | .9739(9)  | .0250(15)  | C24      | .6254(10) | .7877(10) | .0297(10) |       |       |       |       |          |          | .0119(15) |
| G33               | .2966(11) | .8337(12) | .0186(11) | .0387(16)  | C31      | .2222(9)  | .4843(9)  | .1493(10) |       |       |       |       |          |          | .0157(15) |
| G34               | .1499(9)  | .7368(13) | .2641(9)  | .0331(15)  | C32      | .3057(9)  | .5296(10) | .0591(10) |       |       |       |       |          |          | .0173(15) |
| H <sub>2</sub> O1 | .0439(10) | .5168(12) | .8794(10) | .0231(15)  | C33      | .2765(11) | .7020(10) | .0782(11) |       |       |       |       |          |          | .0225(16) |
| H <sub>2</sub> O2 | .4797(10) | .3320(13) | .2426(10) | .0259(16)  | C34      | .2035(11) | .6572(11) | .1832(11) |       |       |       |       |          |          | .0283(17) |
| H <sub>2</sub> O3 | .8197(10) | .6654(12) | .7926(10) | .0187(15)  |          |           |           |           |       |       |       |       |          |          |           |
| H <sub>2</sub> O4 | .9791(8)  | .1750(10) | .0173(9)  | .0141(13)  |          |           |           |           |       |       |       |       |          |          |           |
| H <sub>2</sub> O5 | .6630(11) | .8336(13) | .4515(10) | .0240(15)  |          |           |           |           |       |       |       |       |          |          |           |
| H <sub>2</sub> O6 | .3295(11) | .8496(14) | .5990(11) | .0328(16)  |          |           |           |           |       |       |       |       |          |          |           |
| H <sub>2</sub> O7 | .4308(8)  | .9743(10) | .3743(8)  | .0095(13)  |          |           |           |           |       |       |       |       |          |          |           |
| H <sub>2</sub> O8 | .1276(11) | .9613(13) | .7762(10) | .0272(16)  |          |           |           |           |       |       |       |       |          |          |           |

anisotrope Temperaturfaktoren in der Form:  
 $\exp(-2\pi^2(u_1^2h_a^2 + \dots + 2u_{12}h_kh_b + \dots))$

## F.6. Strukturbeschreibung und Diskussion

### a) Die Yttriumatome

Die Koordinationssphäre der beiden kristallographisch nicht äquivalenten Y-Atome bestehen aus je acht Sauerstoffatomen, von denen wiederum je vier zu Wassermolekülen und vier weitere zu Quadratatanionen gehören. Dabei kommen die Bindungspartner des einen Y nicht in der Koordination des anderen Y vor.

Eine Darstellung dieser Verhältnisse zeigt Abb. F3.

Aus den Metall-O-Abständen errechnen sich Werte der Bindungsordnungen, die für beide Y sehr ähnlich ausfallen und nur um etwa 4% über dem theoretischen Betrag von 3.0 liegen (Tab. F5)

Wieder muß als auffällig vermerkt werden, daß an den kürzesten Y-O-Distanzen vorwiegend Wassermoleküle beteiligt sind.

Christensen berichtet über verschieden lange Y-O-Abstände in YOOH von 227 und 241 pm, wobei er den längeren der Y-OH-Bindung zuordnet <sup>23)</sup>. Verglichen mit anderen bekannten Werten <sup>7)</sup> bewegen sich die Y-O-Abstände durchaus in dem Bereich, der für achtfache Sauerstoffkoordination angegeben wird, wobei die Durchschnittswerte, die für beide Y-Atome fast genau gleich sind, etwas geringer ausfallen als die in den Internationalen Tabellen <sup>7)</sup> genannten 240 pm.

### b) Die Quadratatanionen

Kristallographisch treten drei unterschiedliche Quadratatanionen hervor, welche sich auch in ihrer strukturchemischen Funktion erheblich unterscheiden.

QuI ist nur an Y1 gebunden, QuII nur an Y2. Von den vier Sauerstoffatomen nimmt jeweils eines, O12 bzw. O24, nicht an dieser Koordination teil und erinnert damit an das Bindungsverhalten des Quadratatanions im  $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

QuIII hingegen ist durch die cis-ständigen Atome O31 und O32 sowohl mit Y1 als auch mit Y2 verbunden.

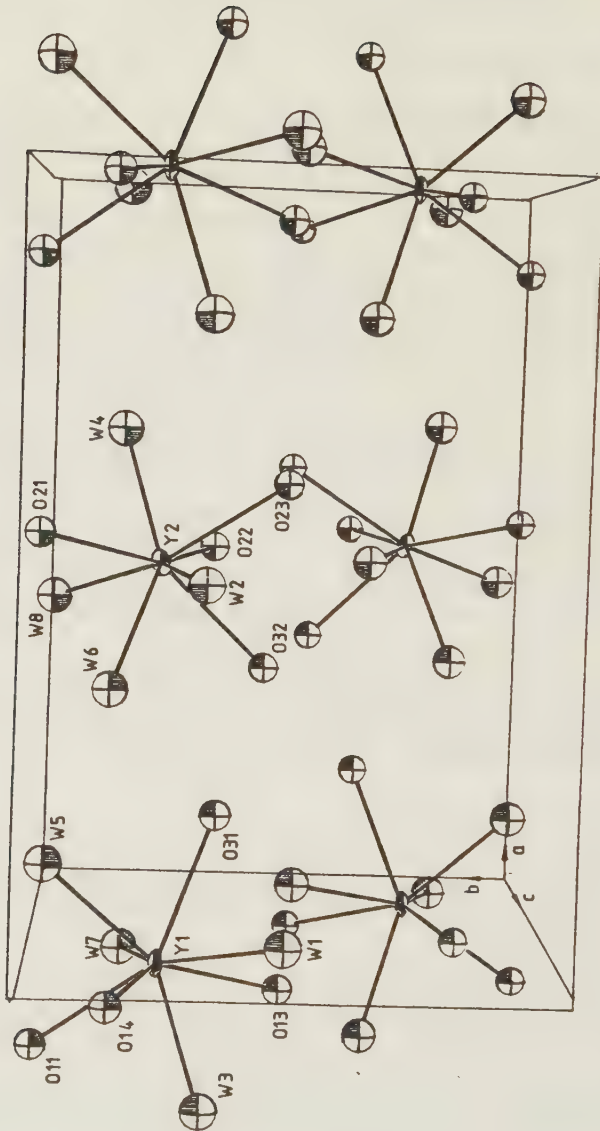


Abb. F3 Koordination der Yttriumatome

(Hier und auf den folgenden Abb. Zeichenradius für C-Atome 12 pm,  
O(Quadrat) 15 pm, O(H<sub>2</sub>O) 18 pm)

W=H<sub>2</sub>O

Diese drei Quadratatanionen sind nun über Y1- und Y2-Atome durch koordinative Bindungen miteinander verknüpft. Dieser Zusammenhang ist aus Abb. F5 ersichtlich, in der die Blickrichtung entlang der b-Achse auf die ac-Ebene verläuft.

Denkt man sich zusätzlich die Koordination der Y-Atome in b-Richtung fortgesetzt, wie es in Abb. F6 aus einem Blickwinkel dargestellt ist, der annähernd der Flächendiagonale der ac-Ebene entspricht, so erkennt man, daß der vorliegende Strukturtyp durch unendliche Schichtblöcke gekennzeichnet ist, denen jeweils die Atome Y1 und Y2 sowie die drei Quadratatanionen angehören. Diese Blöcke sind senkrecht der a-Achse gestapelt und stoßen mit QuII und QuI aufeinander, zwischen denen offenbar nur Wasserstoffbrückenbindungen existieren (Tab. F8; Abb. F7)

Interessant ist es, einen Blick auf die Orientierungsverhältnisse der Quadratatanionen untereinander zu werfen. (Abb. F4)

Hierbei erkennt man, daß die Ebenennormalen der Quadrate (Tab. F7) fast parallel, aber keineswegs kollinear verlaufen; diese sind gegeneinander räumlich versetzt.

Die Diagonalen des QuI und QuII liegen praktisch parallel zueinander, während die Diagonale des QuIII im Vergleich zu den ersteren um die Ebenennormale auf Lücke verdreht ist.

Hinsichtlich der Bindungslängen (Tab. F6) weist keines der drei Quadrate abnorme Werte auf. Die Bindungswinkeldeformation ist bei QuI am geringsten. Für C22 und C23 sind größere Abweichungen von dem idealen OCC-Winkel von  $135^{\circ}$  festzustellen, ebenso liegen die CCC-Winkel diagonalen Kohlenstoffatome um knapp  $2^{\circ}$  über bzw. unter  $90^{\circ}$ . Ähnliche Verhältnisse sind bei QuIII zu beobachten. Dort zeigt C31 für die OCC-Winkel die größte Abweichung und wieder sind diagonale CCC-Winkel deutlich kleiner bzw. größer als  $90^{\circ}$ . Im Falle des C34 beträgt er sogar nur  $87.58(77)^{\circ}$ .

Die Auslenkungen der Atome von den Ebenen (Tab. F7) nimmt für QuI und QuIII nur mäßige Werte an. Bei QuII sind hingegen die größten Auslenkungen zu verzeichnen. Man muß allerdings bei der Diskussion des molekularen Feinbaues der Anionen beachten, daß sich gerade hier eine Kompensation systematisch eingeschleppter

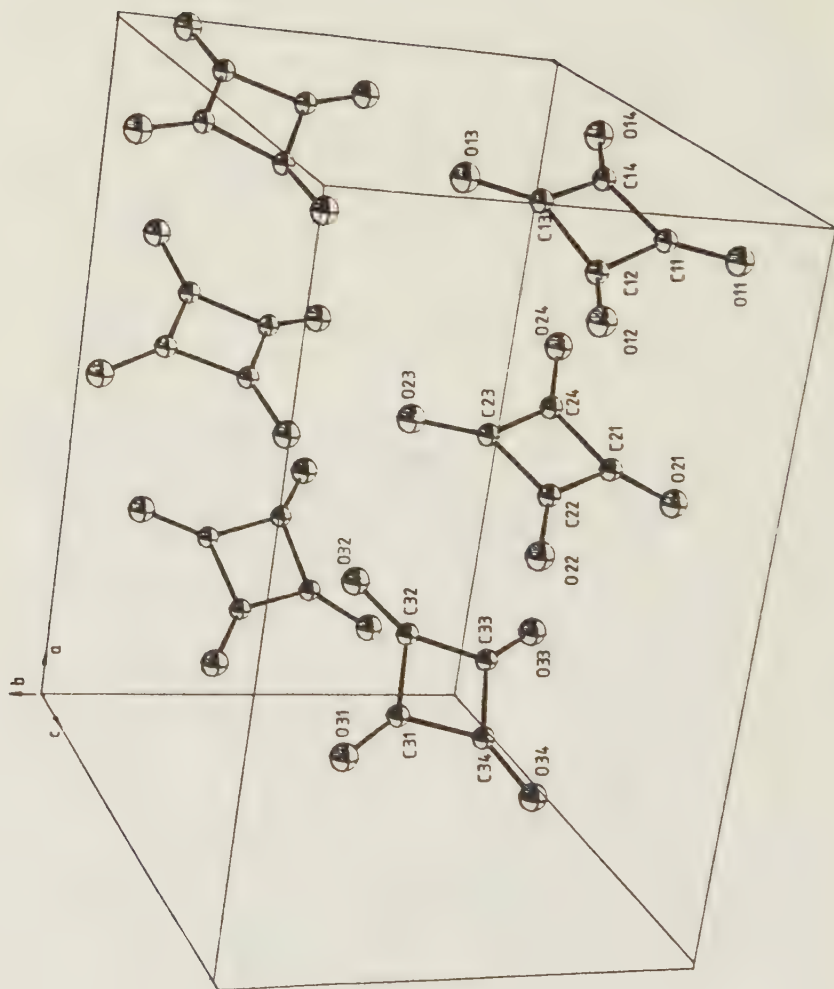


Abb. F4 Anordnung der Quadratatanionen in der Elementarzelle

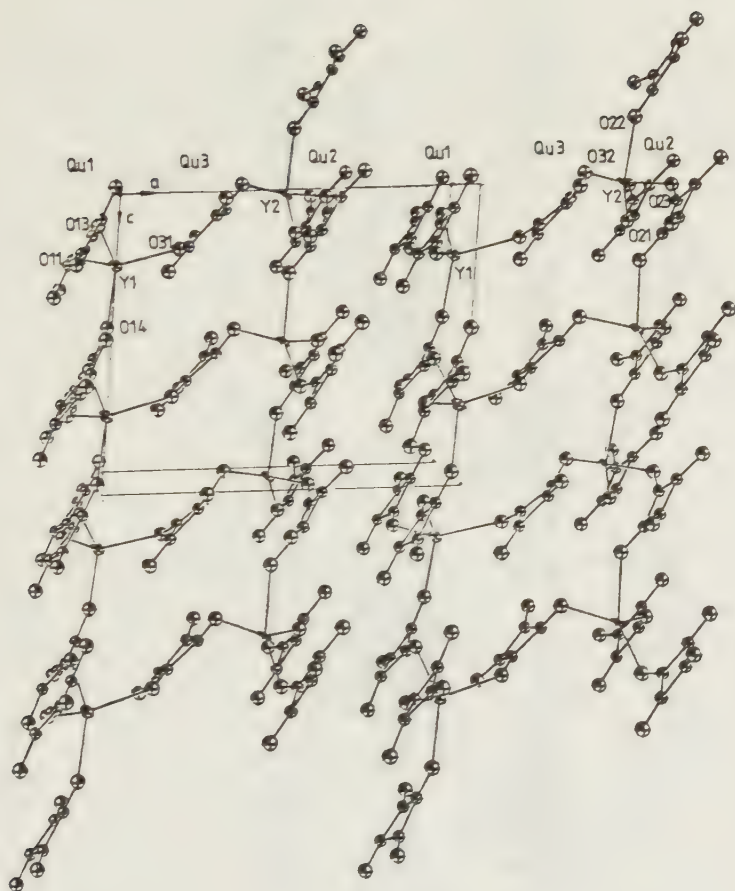


Abb. F5 Schichtblöcke im  $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$  (Blickrichtung  $\vec{b}$ )



Meßungenauigkeiten auswirken kann, was bei den erwähnten Kristallvibrationen nicht als ausgeschlossen betrachtet werden kann.

H-Brücken, die den Zusammenhalt der Schichten bewerkstelligen könnten, gehen offenbar von  $H_2O_3$  und  $H_2O_4$  aus, die sich in dem Raum zwischen  $QuII$  und  $QuI$  aneinander grenzender Schichtblöcke befinden; dabei wirken die Quadratatsauerstoffatome  $O_{12}$  und  $O_{24}$ , die kein Metallatom koordinieren, als Protonenakzeptoren. (Abb.F7)



Abb. F7 Mögliche Wasserstoffbrücken zwischen den Schichtblöcken  
(Blickrichtung  $\vec{b}$ )

Tab. F5 Koordination der Yttriumatome

a) Bindungslängen und Bindungsordnung

| (in pm) |                    |                 |               | (W=H <sub>2</sub> O) |
|---------|--------------------|-----------------|---------------|----------------------|
|         | Y1-W5              | 230.3(11)       | 0.4740        |                      |
|         | Y1-O11             | 231.6(8)        | 0.4556        |                      |
|         | Y1-W1              | 233.6(10)       | 0.4295        |                      |
|         | Y1-W3              | 234.8(11)       | 0.4139        |                      |
|         | Y1-O14             | 234.9(10)       | 0.4127        |                      |
|         | Y1-W7              | 240.5(9)        | 0.3499        |                      |
|         | Y1-O31             | 245.4(9)        | 0.3039        |                      |
|         | Y1-O13             | <u>247.5(9)</u> | <u>0.2863</u> |                      |
|         | $\emptyset$ =237.3 |                 | 3.1253        |                      |
|         | Y2-W6              | 230.2(12)       | 0.4754        |                      |
|         | Y2-W4              | 231.2(12)       | 0.4612        |                      |
|         | Y2-W8              | 232.5(8)        | 0.4434        |                      |
|         | Y2-O32             | 236.5(11)       | 0.3935        |                      |
|         | Y2-O21             | 236.9(8)        | 0.3889        |                      |
|         | Y2-O23             | 239.3(11)       | 0.3624        |                      |
|         | Y2-W2              | 242.0(10)       | 0.3350        |                      |
|         | Y2-O22             | <u>248.1(7)</u> | <u>0.2815</u> |                      |
|         | $\emptyset$ =237.1 |                 | 3.1413        |                      |

b) Bindungswinkel

| um Y1 | Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome voneinander (pm) |
|-------|---------------|----------------|--------------------------------------------|
|       | W5/O11        | 76.41(37)      | 285.7                                      |
|       | W5/W1         | 115.98(37)     | 393.4                                      |
|       | W5/W3         | 144.29(37)     | 442.7                                      |
|       | W5/O14        | 77.58(39)      | 291.4                                      |
|       | W5/W7         | 85.57(32)      | 319.9                                      |
|       | W5/O31        | 72.26(34)      | 280.8                                      |
|       | W5/O13        | 142.37(34)     | 452.3                                      |
|       | O11/W1        | 145.08(34)     | 443.8                                      |
|       | O11/W3        | 74.37(33)      | 281.9                                      |
|       | O11/O14       | 76.33(36)      | 288.2                                      |
|       | O11/W7        | 71.91(30)      | 277.3                                      |
|       | O11/O31       | 141.01(29)     | 449.7                                      |
|       | O11/O13       | 116.44(31)     | 407.3                                      |

Tab. F5 (Fortsetzung)

|       | Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome voneinander (pm) |
|-------|---------------|----------------|--------------------------------------------|
|       | W1/W3         | 79.52(36)      | 299.6                                      |
|       | W1/O14        | 75.12(37)      | 285.6                                      |
|       | W1/W7         | 138.08(32)     | 442.7                                      |
|       | W1/O31        | 71.62(32)      | 280.5                                      |
|       | W1/O13        | 74.85(32)      | 292.6                                      |
|       | W3/O14        | 75.94(38)      | 289.0                                      |
|       | W3/W7         | 104.18(32)     | 375.0                                      |
|       | W3/O31        | 142.24(31)     | 454.4                                      |
|       | W3/O13        | 70.78(33)      | 247.5                                      |
|       | O14/W7        | 146.75(35)     | 455.5                                      |
|       | O14/O31       | 117.75(35)     | 411.2                                      |
|       | O14/O13       | 138.36(36)     | 450.9                                      |
|       | W7/O31        | 82.97(28)      | 321.9                                      |
|       | W7/O13        | 67.61(28)      | 271.9                                      |
|       | O31/O13       | 78.43(29)      | 311.7                                      |
| um Y2 | W6/W5         | 145.08(40)     | 440.2                                      |
|       | W6/W8         | 76.24(35)      | 285.7                                      |
|       | W6/O32        | 72.03(38)      | 274.5                                      |
|       | W6/O21        | 70.83(36)      | 270.8                                      |
|       | W6/O23        | 136.53(41)     | 436.2                                      |
|       | W6/W2         | 68.06(38)      | 264.5                                      |
|       | W6/O22        | 124.67(33)     | 423.7                                      |
|       | W4/W8         | 81.84(34)      | 303.7                                      |
|       | W4/O32        | 140.96(36)     | 440.2                                      |
|       | W4/O21        | 78.46(33)      | 296.1                                      |
|       | W4/O23        | 74.78(40)      | 285.8                                      |
|       | W4/W2         | 118.29(37)     | 406.3                                      |
|       | W4/O22        | 73.49(31)      | 287.0                                      |
|       | W8/O32        | 105.27(32)     | 372.8                                      |
|       | W8/O21        | 78.59(28)      | 297.3                                      |
|       | W8/O23        | 143.06(34)     | 447.5                                      |
|       | W8/W2         | 139.76(33)     | 445.6                                      |
|       | W8/O22        | 74.74(26)      | 291.9                                      |

Tab. F5 (Fortsetzung)

| Schenkelatome | Winkel in Grad | Abstand der Schenkelatome voneinander (pm) |
|---------------|----------------|--------------------------------------------|
| O32/O21       | 140.43(32)     | 445.4                                      |
| O32/O23       | 77.80(39)      | 298.8                                      |
| O32/W2        | 81.18(34)      | 311.4                                      |
| O32/O22       | 71.73(29)      | 284.1                                      |
| O21/O23       | 122.78(34)     | 418.0                                      |
| O21/W2        | 72.77(32)      | 284.1                                      |
| O21/O22       | 143.48(27)     | 460.5                                      |
| O23/W2        | 77.11(37)      | 300.0                                      |
| O23/O22       | 71.44(32)      | 284.6                                      |
| W2/O22        | 141.90(31)     | 463.2                                      |

Tab. F6 Zur Geometrie der Quadrarate

a) Bindungslängen in pm

|         |           |         |           |
|---------|-----------|---------|-----------|
| C11-C12 | 148.0(13) | C11-O11 | 126.3(11) |
| C12-C13 | 147.1(14) | C12-O12 | 126.2(13) |
| C13-C14 | 146.3(11) | C13-O13 | 126.0(11) |
| C14-C11 | 148.0(14) | C14-O14 | 125.3(13) |
| C21-C22 | 147.4(14) | C21-O21 | 126.9(12) |
| C22-C23 | 147.0(15) | C22-O22 | 125.4(14) |
| C23-C24 | 147.5(12) | C23-O23 | 126.0(13) |
| C24-C21 | 147.4(15) | C24-O24 | 127.1(14) |
| C31-C32 | 146.4(14) | C31-O31 | 126.5(11) |
| C32-C33 | 146.8(12) | C32-O32 | 125.9(14) |
| C33-C34 | 148.3(16) | C33-O33 | 126.6(14) |
| C34-C31 | 147.5(12) | C34-O34 | 126.5(15) |

Tab. F6 (Fortsetzung)

b) Bindungswinkel in Grad

|        | Schenkelatome | Winkel       |
|--------|---------------|--------------|
| um C11 | C12/C14       | 89.59(67)    |
|        | O11/C12       | 136.47(1.10) |
|        | O11/C14       | 133.74(96)   |
| um C12 | C11/C13       | 89.24(79)    |
|        | O12/C11       | 131.22(92)   |
|        | O12/C13       | 135.04(90)   |
| um C13 | C12/C14       | 90.61(65)    |
|        | O13/C12       | 133.12(92)   |
|        | O13/C14       | 135.77(96)   |
| um C14 | C11/C13       | 89.56(69)    |
|        | O14/C11       | 137.52(85)   |
|        | O14/C13       | 132.42(88)   |
| um C21 | C22/C24       | 88.14(73)    |
|        | O21/C22       | 133.11(1.14) |
|        | O21/C24       | 135.96(94)   |
| um C22 | C21/C23       | 91.86(85)    |
|        | O22/C21       | 137.43(1.05) |
|        | O22/C24       | 129.73(89)   |
| um C23 | C22/C24       | 88.24(69)    |
|        | O23/C22       | 140.97(1.02) |
|        | O23/C24       | 128.96(95)   |
| um C24 | C21/C23       | 91.67(76)    |
|        | O24/C21       | 132.65(86)   |
|        | O24/C23       | 134.36(92)   |
| um C31 | C32/C34       | 91.73(71)    |
|        | O31/C32       | 138.30(82)   |
|        | O31/C34       | 129.81(94)   |
| um C32 | C31/C33       | 88.55(74)    |
|        | O32/C32       | 130.57(85)   |
|        | O32/C34       | 137.22(96)   |

Tab. F6 (Fortsetzung)

|        | Schenkelatome | Winkel       |
|--------|---------------|--------------|
| um C33 | C32/C34       | 91.25(73)    |
|        | O33/C32       | 133.94(1.08) |
|        | O33/C34       | 134.45(99)   |
| um C34 | C31/C33       | 87.58(77)    |
|        | O34/C31       | 137.64(1.02) |
|        | O34/C33       | 134.78(91)   |

Tab. F7 Ebenengleichungen der Quadrate

für QuI  $10.1128x + 0.0457y + 4.4995z = 12.1910$

für QuII  $9.6452x - 0.0847y + 5.1083z = 6.1105$

für QuIII  $8.7148x + 0.1027y + 6.1169z = 2.9295$

Neigungswinkel der Ebenennormalen zueinander in Grad:

QuI/QuII 4.06 QuII/QuIII 7.07 QuI/QuIII 10.91

Abweichungen der Atome von den Ebenen (in pm)

|     |        |     |       |     |       |
|-----|--------|-----|-------|-----|-------|
| C11 | 3.28   | C21 | 5.30  | C31 | -3.01 |
| C12 | -14.29 | C22 | 14.02 | C32 | 15.05 |
| C13 | 5.17   | C23 | 3.46  | C33 | 3.05  |
| C14 | 3.39   | C24 | 0.66  | C34 | 3.20  |

|     |       |     |        |     |        |
|-----|-------|-----|--------|-----|--------|
| O11 | 6.69  | O21 | -24.37 | O31 | -11.83 |
| O12 | -1.20 | O22 | 9.13   | O32 | 1.29   |
| O13 | 6.17  | O23 | -23.85 | O33 | -14.54 |
| O14 | -9.21 | O24 | 15.65  | O34 | 6.79   |

Tab. F8 Abstände und Bindungswinkel, die für Wasserstoff-  
brückenbindungen geeignet erscheinen

|            | <u>Winkel in Grad</u> | <u>O-O-Abstand in pm</u> |
|------------|-----------------------|--------------------------|
| Y1-W1-O13  | 116.84(45)            | 267.7(10)                |
| Y1-W1-O34  | 117.90(44)            | 274.6(14)                |
| O13-W1-O34 | 123.24(45)            |                          |
| Y2-W2-O22  | 115.98(43)            | 265.7(13)                |
| Y1-W3-O24  | 123.59(45)            | 269.0(14)                |
| Y1-W3-O12  | 108.01(44)            | 272.8(14)                |
| O24-W3-O12 | 114.71(46)            |                          |
| Y2-W4-O24  | 112.14(48)            | 270.7(15)                |
| Y2-W4-O12  | 132.57(49)            | 272.6(15)                |
| O24-W4-O12 | 114.22(50)            |                          |
| Y1-W5-O34  | 144.25(58)            | 248.5(15)                |
| Y2-W6-O31  | 122.38(50)            | 268.6(14)                |
| Y2-W6-O33  | 107.44(50)            | 272.7(15)                |
| O31-W6-O33 | 128.08(55)            |                          |
| Y1-W7-O12  | 119.61(38)            | 273.1(13)                |
| Y1-W7-O14  | 114.05(38)            | 283.1(14)                |
| O12-W7-O14 | 113.75(42)            |                          |
| Y2-W8-O21  | 117.05(38)            | 265.1(12)                |
| Y2-W8-O33  | 105.72(37)            | 276.0(14)                |
| O21-W8-O33 | 135.51(42)            |                          |

G. Zusammenfassende Betrachtung zur Geometrie des  
Quadratatanions in verschiedenen Verbindungen

In der vorangegangenen Diskussion der einzelnen hier untersuchten Quadrataate wurde wiederholt daraufhin gewiesen, daß die C-C-Bindungslängen in ein und demselben Anion sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Selbst zwischen strukturell recht unterschiedlichen Verbindungen traten oft sehr ähnliche C-C-Bindungen zu Tage.

Das gleiche konnte im Hinblick auf die C-O-Bindungen festgestellt werden, unabhängig davon ob das Quadratanion an allen vier Sauerstoffatomen oder nur an einigen von Metallionen koordiniert war.

Dies ist offensichtlich die Konsequenz der Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems im Quadratanion, wodurch dieses Mesomeriestabilisierungsenergie gewinnt.

Da dabei die  $p_z$ -Orbitale der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome möglichst gut überlappen müssen, kann das Anion nur wenig gewellt sein, wenn es nicht einen erheblichen Betrag der Mesomeriestabilisierungsenergie einbüßen will. Dies wurde in den zahlreichen Strukturuntersuchungen abgesehen von kleinen Unebenheiten bestätigt.

Geringe Abweichungen sind im festen Zustand verständlich, da die Optimierung der Gitterenergie leichte Verzerrungen bewirken kann.

Betrachtet man nicht den Betrag der Auslenkungen von der idealen ebenen Form, sondern richtet das Augenmerk auf den Typ der Verzerrung, so können unterschiedliche Verformungen erkannt werden. Diese lassen sich grob in drei Gruppen einteilen: Schale, Bisphenoid und Sessel.

Im einzelnen können natürlich noch kompliziertere Arten der Wellung auftreten, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Tab. G1 zeigt eine Aufstellung der hier bearbeiteten Quadrataate und der in den jeweiligen Strukturen berechneten, kristallographisch voneinander unabhängigen C-O- und C-C-Bindungslängen. Ergänzend wurde der Verzerrungstyp des Anions aufgelistet. Zusätzlich wurden auch von anderen Autoren untersuchte Substanzen mitaufgeführt.

Tab. C1

| Verbindung                                                                           | Bindungen |     | $\varnothing$ (nm) | $\epsilon$ | $\varnothing$ - $\varnothing_{\text{gesamt}}$ | Verzerrungstyp         |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----|--------------------|------------|-----------------------------------------------|------------------------|
|                                                                                      | Anzahl    | Art |                    |            |                                               |                        |
| $\text{CuC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                   | 4         | C-O | 125.63             | .90        | -.23                                          | schwach bisphenoidisch |
|                                                                                      | 4         | C-C | 145.93             | .24        | -.39                                          |                        |
| $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (gelb)                                             | QuI       |     |                    |            |                                               |                        |
|                                                                                      | 4         | C-O | 125.88             | .29        | .02                                           | Bisphenoid             |
|                                                                                      | 4         | C-C | 146.38             | .25        | .06                                           |                        |
|                                                                                      | QuII      |     |                    |            |                                               |                        |
|                                                                                      | 4         | C-O | 126.53             | .15        | .67                                           | Schale                 |
|                                                                                      | 4         | C-C | 146.33             | .26        | .01                                           |                        |
| " $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "         | QuI       |     |                    |            |                                               |                        |
|                                                                                      | 2         | C-O | 126.35             | .35        | .49                                           | Sessel                 |
|                                                                                      | 3         | C-C | 147.3              | .62        | .98                                           |                        |
|                                                                                      | QuII      |     |                    |            |                                               |                        |
|                                                                                      | 2         | C-O | 126.7              | 0          | .84                                           | Sessel                 |
|                                                                                      | 3         | C-C | 147.77             | .84        | 1.45                                          |                        |
| " $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "         | QuI       |     |                    |            |                                               |                        |
|                                                                                      | 2         | C-O | 126.65             | .35        | .79                                           | Schale                 |
|                                                                                      | 3         | C-C | 146.87             | .23        | .55                                           |                        |
|                                                                                      | QuII      |     |                    |            |                                               |                        |
|                                                                                      | 2         | C-O | 126.1              | 1.84       | .24                                           | Schale                 |
|                                                                                      | 3         | C-C | 146.73             | .46        | .41                                           |                        |
| $\text{Na}_{2x}\text{Cd}_{2-x}(\text{C}_4\text{O}_4)_2 \cdot 6.66\text{H}_2\text{O}$ | QuI       |     |                    |            |                                               |                        |
|                                                                                      | 2         | C-O | 126.35             | .49        | .49                                           | Schale                 |
|                                                                                      | 3         | C-C | 146.27             | .70        | -.05                                          |                        |
|                                                                                      | QuII      |     |                    |            |                                               |                        |
|                                                                                      | 2         | C-O | 125.15             | .49        | -.71                                          | Schale                 |
|                                                                                      | 3         | C-C | 146.43             | .75        | .11                                           |                        |
| $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$                                 | 2         | C-O | 124.9              | .28        | -.96                                          | schwach bisphenoidisch |
|                                                                                      | 3         | C-C | 145.67             | 1.22       | -.65                                          |                        |

| Tab. G1 (Fortsetzung) Bindungen                                |        |     |        |      |                       |                      |
|----------------------------------------------------------------|--------|-----|--------|------|-----------------------|----------------------|
| Verbindung                                                     | Anzahl | Art | Ø (pm) | ε    | Ø-Ø <sub>gesamt</sub> | Verzerrungstyp       |
| $\text{SrC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$             | 4      | C-O | 125.75 | .67  | -.11                  | Bisphenoid           |
|                                                                | 4      | C-C | 145.48 | 1.04 | -.84                  |                      |
| $\text{BaC}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$             | QuI    |     |        |      |                       |                      |
|                                                                | 4      | C-O | 125.45 | .93  | -.41                  | Bisphenoid           |
|                                                                | 4      | C-C | 146.53 | 1.14 | .21                   |                      |
|                                                                | QuII   |     |        |      |                       |                      |
|                                                                | 4      | C-O | 125.83 | .63  | -.03                  | Schale               |
|                                                                | 4      | C-C | 146.45 | .60  | .13                   |                      |
| $\text{Y}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | QuI    |     |        |      |                       |                      |
|                                                                | 4      | C-O | 125.95 | .45  | .09                   | Bisphenoid           |
|                                                                | 4      | C-C | 147.35 | .82  | 1.03                  |                      |
|                                                                | QuII   |     |        |      |                       |                      |
|                                                                | 4      | C-O | 126.35 | .79  | .49                   | Bisphenoid           |
|                                                                | 4      | C-C | 147.33 | .22  | 1.01                  |                      |
|                                                                | QuIII  |     |        |      |                       |                      |
|                                                                | 4      | C-O | 126.38 | .32  | .52                   | Bisphenoid           |
|                                                                | 4      | C-C | 147.25 | .83  | .93                   |                      |
|                                                                |        |     |        |      |                       |                      |
| $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>kubisch  | 3) QuI |     |        |      |                       |                      |
|                                                                | 1      | C-O | 125.8  | 0    | -.06                  | Schale               |
|                                                                | 1      | C-C | 146.1  | 0    | -.22                  |                      |
|                                                                | QuII   |     |        |      |                       |                      |
|                                                                | 1      | C-O | 122.7  | 0    | -3.16                 | Bisphenoid           |
|                                                                | 1      | C-C | 146.6  | 0    | .28                   |                      |
| $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>triklin  | 3) QuI |     |        |      |                       |                      |
|                                                                | 2      | C-O | 125.2  | .99  | -.66                  | schwach sesselförmig |
|                                                                | 2      | C-C | 146.05 | .07  | -.27                  |                      |
|                                                                | QuII   |     |        |      |                       |                      |
|                                                                | 2      | C-O | 125.4  | .28  | -.46                  | "                    |
|                                                                | 2      | C-C | 145.65 | ..07 | -.67                  |                      |
|                                                                | QuIII  |     |        |      |                       |                      |
|                                                                | 2      | C-O | 126.05 | 2.05 | .19                   | "                    |
|                                                                | 2      | C-C | 145.25 | .21  | -1.07                 |                      |
|                                                                |        |     |        |      |                       |                      |

Tab. G1 (Fortsetzung) Bindungen

| Verbindung                                                                               | Anzahl | Art   | $\varnothing$ (pm) | $\sigma$ | $\varnothing$ - $\varnothing$<br>gesamt | Verzerrungstyp         |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|--------------------|----------|-----------------------------------------|------------------------|
| $\text{NiC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>kubisch                            | 3)     |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | QuI    |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | 1      | C-O   | 126.8              | 0        | .94                                     | Schale                 |
|                                                                                          | 1      | C-C   | 144.8              | 0        | -1.52                                   |                        |
|                                                                                          | QuII   |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | 1      | C-O   | 127.3              | 0        | 1.44                                    | Bisphenoid             |
| 1                                                                                        | C-C    | 143.7 | .                  | -2.62    |                                         |                        |
| $\text{MnC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>triklin                            | 3)     |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | QuI    |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | 2      | C-O   | 126.05             | 2.33     | .19                                     | Sessel                 |
|                                                                                          | 2      | C-C   | 145.8              | 3.25     | -.52                                    |                        |
|                                                                                          | QuII   |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | 2      | C-O   | 125.6              | 0        | -.26                                    | "                      |
|                                                                                          | 2      | C-C   | 147.0              | .99      | .68                                     |                        |
|                                                                                          | QuIII  |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | 2      | C-O   | 125.8              | .28      | -.06                                    | "                      |
|                                                                                          | 2      | C-C   | 146.6              | .28      | .28                                     |                        |
| $\text{ZnC}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                       | 3)     |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | 4      | C-O   | 126.13             | 1.08     | .27                                     | Bisphenoid             |
|                                                                                          | 4      | C-C   | 145.68             | .37      | -.64                                    |                        |
| $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                | 9)     |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | 2      | C-O   | 125.9              | .14      | .04                                     | schwach schalenförmig  |
|                                                                                          | 2      | C-C   | 145.65             | 1.77     | -.62                                    |                        |
| $\text{NiC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 22)    |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | 2      | C-O   | 125.1              | .14      | -.76                                    | eben                   |
|                                                                                          | 2      | C-C   | 146.65             | .35      | -.38                                    |                        |
| $\text{Cr}(\text{C}_4\text{O}_4)_{3/2} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                        | 29)    |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | QuI    |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | 4      | C-O   | 125.7              | .41      | -.15                                    | schwach bisphenoidisch |
|                                                                                          | 4      | C-C   | 145.8              | .94      | -.52                                    |                        |
|                                                                                          | QuII   |       |                    |          |                                         |                        |
|                                                                                          | 3      | C-O   | 125.2              | .79      | -.66                                    | praktisch eben         |
| 2                                                                                        | C-C    | 146.3 | .85                | -.02     |                                         |                        |

Tab. G1 (Fortsetzung) Bindungen

| Verbindung                       | Anzahl | Art | $\bar{\phi}$ (pm) | $\bar{\epsilon}$ | $\bar{\phi}-\bar{\phi}_{\text{gesamt}}$ | Verzerrungstyp |
|----------------------------------|--------|-----|-------------------|------------------|-----------------------------------------|----------------|
| <hr/>                            |        |     |                   |                  |                                         |                |
| <chem>Cr(C4O4)OH.3H2O</chem> 29) |        |     |                   |                  |                                         |                |
|                                  | 4      | C-O | 125.8             | 1.54             | -.06                                    | Schale         |
|                                  | 4      | C-C | 145.25            | 2.19             | -1.07                                   |                |

Durchschnitt über alle

|    |     |        |      |
|----|-----|--------|------|
| 85 | C-O | 125.86 | .89  |
| 91 | C-C | 146.32 | 1.08 |

zum Vergleich:

freie Quadratsäure 12)

|   |     |        |      |
|---|-----|--------|------|
| 4 | C-O | 125.98 | 3.61 |
| 4 | C-C | 145.63 | 3.76 |

hypothetisches Anion mit drei Einfachbindungen (154 pm) und einer Doppelbindung (133 pm)

|   |     |        |             |
|---|-----|--------|-------------|
| 4 | C-C | 148.75 | <u>10.5</u> |
|---|-----|--------|-------------|

$$\text{hier: } \epsilon = \sqrt{\left[ \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] \frac{1}{n-1}}$$

Betrachtet man das Quadratatdianion für sich allein, so ist die Gleichheit der Bindungslängen aus chemischen Gesichtspunkten nicht außergewöhnlich. Auf den ersten Blick erstaunlich ist jedoch der Umstand, daß in den vorgestellten Strukturen das Quadratisation nur selten an allen vier Sauerstoffatomen von Metallionen koordiniert wird. Viel häufiger traten Strukturtypen auf, in denen bezüglich des Anions eine cis- oder trans-Koordination auftrat bzw. das Anion nur mit drei Sauerstoffatomen an Metallkationen gebunden war. Trotzdem ergaben sich hier keine Hinweise auf eine evtl. Doppelbindungsfixierung.

Eine plausible Erklärung für dieses überraschende Verhalten kann gewonnen werden, wenn in die Diskussion zusätzlich die Tatsache der erstaunlich kurzen Metall-H<sub>2</sub>O-Abstände einbezogen wird, auf die bereits bei der Besprechung des CuC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O hingewiesen wurde. Ähnliche Befunde waren auch bei den anderen wasserhaltigen Strukturtypen zu erkennen.

Auffallend war hier nicht nur, daß die Metall-H<sub>2</sub>O-Bindungslängen in vielen Fällen sich kaum von den Metall-Quadrat-O-Abständen unterschieden, sondern häufig Werte annahmen, die aus entsprechenden Metall-Hydroxid-Bindungen bekannt sind. In Einzelfällen traten auch M-H<sub>2</sub>O-Abstände auf, die kürzer als die M-O(Quadrat)-Bindungen waren.

Es kann daher gefolgert werden, daß die hier betroffenen Wasser-O-Atome in beachtlichem Maße negativ polarisiert sein sollten.

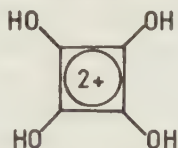
Dies wäre möglich, wenn diese Wassermoleküle bezüglich der durch Metall unkoordinierten Quadrat-O-Atome in starken Wasserstoffbrückenbindungen als Protonendonatoren wirken würden.

Tatsächlich traten zwischen diesen O-Atomen relativ kurze Abstände auf, die für die Existenz derartiger H-Brücken sprechen. Ebenso waren die dabei auftretenden Bindungswinkel um die Wassermoleküle mit dieser Vorstellung weitgehend im Einklang.

Vorläufige Neutronenbeugungsuntersuchungen <sup>56)</sup> am ZnC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O bestätigten den OH<sup>-</sup>-ähnlichen Charakter dieser Wassermoleküle. Für detaillierte Aussagen sind jedoch noch aufwendigere Messungen nötig. Es erscheint daher sinnvoll, die Frage nach der Ladungsverteilung über die gesamten Quadrat-Metall-Wasser-Einheiten auszudehnen, wobei allerdings zur endgültigen Beurteilung die genaue Kenntnis der Elektronendichtefunktion und der Protonenverteilung nötig wäre, die sich aus den vorliegenden experimentellen Ergebnissen jedoch nicht mit hinreichender Genauigkeit ableiten lassen.

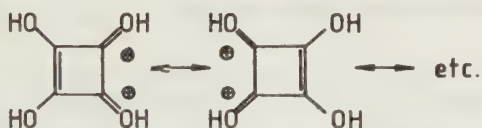
In diesem Zusammenhang kann diskutiert werden, inwieweit durch die evtl. Beteiligung eines Cyclobuteniumdikations der C-Ring bei der Mesomeriestabilisierung eine besondere Rolle spielt. Olah und White <sup>24)</sup> bearbeiteten dieses Problem anhand des Dikations der zweifach protonierten Quadratsäure, das sie durch Umsetzung mit Supersäuren herstellten und bei  $-90^{\circ}\text{C}$  NMR-spektroskopisch untersuchten.

Sie kamen aufgrund ihrer Messungen zu dem Schluß, daß ein Kation des Typs



keinen wesentlichen

Beitrag zur Stabilisierung dieses Dikations liefern sollte, und daher die vorherrschenden Grenzformeln folgender Art sein dürften:



In den vorliegenden Strukturen kann wohl kaum von einem Dikation gesprochen werden, jedoch stellt die Koordination des Quadratanions durch positiv geladene Bindungspartner (Metallkationen bzw. Protonen aus H-Brücken) eine ernstzunehmende Parallele zu dem Olah'schen Experiment dar.

Semmlingsen <sup>12)</sup> gibt in seiner Arbeit über die Kristallstruktur der freien Quadratsäure, in der bereits eine Tendenz zur Gleichwertigkeit der Sauerstoffatome deutlich in Erscheinung tritt, eine Darstellung der Elektronendifferenzdichte in der Ebene des Quadrates an.

Diese zeigt Konturen, die auf eine Ausbeulung der Bindungen im C-Gerüst nach außen hinweisen, also für das Vorhandensein gebogener Bindungen ("bent bonds") sprechen, wie sie in gespannten, dreigliedrigen Ringsystemen entdeckt wurden <sup>25,26,27,28)</sup>.

Semmlingsen selbst schränkte allerdings die Aussagekraft dieser Beobachtungen aufgrund der möglicherweise zu geringen Genauigkeit seiner Meßdaten ein. Aufschluß über die Ladungsverteilung im  $\pi$ -System könnte sowieso besser eine Elektronendichtedarstellung senkrecht der Quadratebene geben und damit die Frage nach der Beteiligung eines Cyclobuteniumdikations beantworten.

Eine Bestimmung der Elektronendichte in dem Olah'schen Kation  $\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_4^{2+}$  dürfte mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden sein, da dieses nur bei relativ niedriger Temperatur stabil ist und außerdem durch die Verwendung von Supersäuren schwere Atome eingeführt wurden.

Für die Beurteilung des Einflusses von H-Brücken in Quadratverbindungen wäre zusätzlich die Kenntnis der Protonenlagen erforderlich, die sich als bloße Atomkerne der Bestimmung durch Röntgenbeugung entziehen.

Günstig wäre es daher, genaue Röntgenintensitäten an einem wasserhaltigen Quadrat eines sehr leichten Elements (z.B. Be) zu messen, und die daraus abgeleitete Elektronendichtefunktion mit den genauen Positionen der Atomkerne, vor allem der Protonen, welche durch Neutronenbeugungsexperimente zugänglich sind, zu vergleichen.

Besonders aussagekräftig dürfte die Neutronenbeugung an Einkristallen sein, die aber eine beträchtliche Kristallgröße erfordern würde, welche bisher noch nicht erzielt werden konnte. Weiterhin erscheint es empfehlenswert, derartige Verbindungen im deuterierten Medium zu züchten, da der hohe inkohärente Streuanteil des  $^1\text{H}$ -Kernes zu starker Untergrundstreuung beitragen würde.

## H. Anhang

### H.1. Wichtige Aspekte zur Beurteilung von Röntgenstrukturanalysen

Die Aufklärung von Kristallstrukturen geschieht durch Beugungs-experimente.

In der routinemäßigen Praxis wird dabei besonders häufig die Röntgenbeugung angewendet. Eine entscheidende Funktion übt der Strukturfaktor aus. Dieser stellt mathematisch formuliert die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle dar.

Eine Berechnung dieser Elektronendichteverteilung und damit der Anordnung der Atome in der Elementarzelle, setzt die Kenntnis des Strukturfaktors voraus. Problematisch für die Praxis ist jedoch, daß der Strukturfaktor im allg. eine komplexe Größe ist, von der aus dem Experiment lediglich der Betrag bekannt ist. Bei der Beurteilung verschiedener, vorgeschlagener Strukturmodelle wird im allg. dieses favorisiert, das Strukturfaktoren liefert, deren Beträge am besten mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Ein Kriterium für diese Übereinstimmung ist der sog. R-Wert (R= Residual). Man verwendet verschiedene Formen von R-Werten <sup>5)</sup>:

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$R_w = \frac{\sum (\sqrt{w} (|F_o| - |F_c|))}{\sum (\sqrt{w} |F_o|)}$$

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum w (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w |F_o|^2}}$$

$F_o$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor,  
 $w$  = Gewichtungsfaktor

Bei guter Übereinstimmung von  $|F_o|$  mit  $|F_c|$  nehmen diese Ausdrücke niedrige Werte an. Es ist jedoch zu beachten, daß ein gutes Strukturmodell nicht nur befriedigende R-Werte liefern, sondern auch physikalisch sinnvoll sein soll.

Dies bedeutet, daß zu prüfen ist, inwieweit günstige R-Werte eventuell durch offenbar unverständliche Orts- und Temperaturparameter erkauft wurden, die in diesem Falle eine rechnerische Kompensation von Meßfehlern oder falschen a-priori-Annahmen ausdrücken könnten.

Eine Größe zur Beurteilung der Meßgüte stellt der "interne R-Wert" dar. Er ist hier folgendermaßen definiert <sup>5)</sup> als

$$R_i = \sqrt{\frac{\sum (N \sum (w(|F| - |F|)^2))}{\sum (N - 1) \sum (w \cdot |F|^2)}}$$

und bewertet die Übereinstimmung der aufgrund der Kristallsymmetrie äquivalenten Reflexe.

Ein wichtiges Hilfsmittel im fortgeschrittenen Verlauf einer Strukturverfeinerung ist die Differenzfouriersynthese. Ihr Ergebnis ist die Differenz zweier Elektronendichteverteilungen, von denen die eine nur durch Verwendung der beobachteten Strukturfaktoren, die andere jedoch anhand der berechneten Strukturfaktoren, bestimmt wurde.

Die letzte Differenzfouriersynthese einer gut verfeinerten Struktur sollte eine Wellung zeigen, deren Maxima und Minima von Null nur noch wenig verschieden sind.

Die Atomparameter lassen sich gut nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinern. Dies erfordert jedoch, daß die Anzahl der Meßwerte (N) wesentlich über der der variablen Parameter (Np) liegt. Man versucht, einen Quotienten N/Np zu erreichen, der 10 nicht unterschreiten sollte.

Das Phasenproblem wurde in dieser Arbeit mittels der Schweratommethode gelöst. Dabei geht man davon aus, daß eine erste lediglich durch die Lagen der schweren Atome phasierte Fouriersynthese bereits eine brauchbare Elektronendichteverteilung liefert und damit die Positionen weiterer Atome enthüllt. So läßt sich sukzessive das Strukturmodell vervollständigen.

Zur Bestimmung der Schweratomlagen hat sich die Pattersonsynthese bewährt. In dieser Fouriersynthese werden als Fourierkoeffizienten die der Messung zugänglichen  $|F_o|^2$  verwendet. Das Ergebnis ist eine Darstellung der interatomaren Abstandsvektoren, unter denen sich diejenigen zwischen schweren Atomen besonders deutlich hervorheben.

H.2.      Tabellen der beobachteten und berechneten  
            Strukturfaktoren

Diese Tabellen sind nicht zum Druck bestimmt und nur in dem Umlaufexemplar enthalten, das beim Dekanat des Fachbereiches Chemie und Pharmazie der Universität München eingereicht wurde.

I. Literatur

- 1.) R.West, H.Niu, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2586 (1963)
- 2.) R.West, H.Niu, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2589 (1963)
- 3.) E.Riegler, Dissertation, Universität München (1979)
- 4.) Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, von P.Ramdohr und H.Strunz, 16.Aufl., Enke-Verlag, Stuttgart (1978)
- 5.) Programm SHELX76, G.M.Sheldrick, Version (1976)
- 6.) M.Ito, R.West, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2580 (1963)
- 7.) International Tables of X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England, Vol. I (1969), Vol. II (1972), Vol. III (1968), Vol. IV (1974)
- 8.) I.D.Brown, K.K.Wu, Acta Cryst. B32, 1957 (1976)
- 9.) W.M.Macintyre, M.S.Werkema, J.Chem.Phys. 40, 3563 (1964)
- 10.) G.H.Stout, L.H.Jensen, X-Ray Structure Determination, Macmillan, New York (1968)
- 11.) D.Boulin. W.C.Ellis, Journal of Crystal Growth 6, 290 (1969)
- 12.) D.Semmingsen, Acta Chem.Scand. 27, 3961 (1973)
- 13.) M.L.Hackert, R.A.Jacobson, Journal of Solid State Chemistry 3, 364 (1971)
- 14.) M.Jansen, Habilitationsschrift, Universität Gießen (1978)
- 15.) U.Peters, E.M.Peters, H.G.v.Schnering, Acta Cryst. A34 Part S4, 101 (1978)
- 16.) V.Schomaker, K.N.Trueblood, Acta Cryst. B24, 63 (1968)
- 17.) H.Jaggi, H.R.Oswald, Acta Cryst. 14, 1041 (1961)
- 18.) S.Ghose, M.Fehlmann, Acta Cryst. 18, 777 (1965)
- 19.) R.Kiriyama, H.Ibamoto, K.Matsuo, Acta Cryst. 7, 482 (1954)
- 20.) W.Stählin, H.R.Oswald, Acta Cryst. B26, 860 (1970)
- 21.) S.Ghose, Acta Cryst. 17, 1051 (1964)
- 22.) J.v.Ooijen, J.Redijk, A.Spek, Inorg. Chemistry 18/5, 1184 (1979)
- 23.) A.N.Christensen, Acta Chem.Scand. 19, 1504 (1965)
- 24.) G.A.Olah, A.M.White, J.Amer.Chem.Soc. 89, 4752 (1967)
- 25.) P.Coppens, Angew. Chemie 89, 33 (1977)
- 26.) A.Hartmann, F.L.Hirshfeld, Acta Cryst. 20, 80 (1966)
- 27.) T.Ito, T.Sakurai, Acta Cryst. B29, 1594 (1973)
- 28.) D.A.Matthews, G.D.Stucky, J.Amer.Chem.Soc. 93, 5954 (1971)
- 29.) J.P.Chesick, F.Doany, Acta Cryst. B37, 1076 (1981)

- 30.) O.Simonsen, H.Toftlund, Inorg. Chemistry 20, 4044 (1981)
- 31.) Y.Dusansoy, J.Prötas, J.C.Mutin, G.Watelle, Acta Cryst. B26, 1567 (1970)
- 32.) A.H.M.Ahmed, L.S.D.Glasser, Acta Cryst. B25, 2169 (1969)
- 33.) L.H.Ahrens, Geochim.Cosmochim.Acta 2, 155 (1952)
- 34.) Programm LAZY/PULVERIX, K.Yvon, W.Jeitschko, E.Parthé, Genf
- 35.) H.W.Grueninger, H.Bärnighausen, Zeitschrift für anorg. Chemie 368, 53 (1969)
- 36.) H.Bärnighausen, J.Weidlein, Acta Cryst. 22, 252 (1967)
- 37.) Programm PULVER, E.Ecker, N.Hoffmann, Karlsruhe
- 38.) R.D.Shannon, C.T.Prewitt, Acta Cryst. B25, 925 (1969) und Acta Cryst. B26, 1046 (1970)
- 39.) G.Ferraris, Acta Cryst. B25, 1544 (1969)
- 40.) G.K.Ambady, Acta Cryst. B24, 1548 (1968)
- 41.) Chemikerkalender, 2.Aufl., Springer Verlag, Berlin (1974)
- 42.) Swanson, Fatge, NBS Circular 539 Vol. I, 49 (1953)
- 43.) W.Steurer, pers. Mitteilung
- 44.) A.F.Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4th Ed., Clarendon Press, Oxford (1975)
- 45.) P.M.de Wolff, Acta Cryst. 21, 432 (1967)
- 46.) H.E.Forsberg, W.Nowacki, Acta.Chem.Scand. 13, 1049 (1959)
- 47.) Swanson, Fujat, NBS Circular 539 Vol. II, 27 (1953)
- 48.) L.M.Schwartz, L.O.Howard, J.Phys.Chem. 75, 1798 (1971)
- 49.) R.West, D.L.Powell, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2577 (1963)
- 50.) L.Gmelin, Ann.Phys.Chem. 4, 31 (1825)
- 51.) J.F.Heller, Justus Liebigs Ann.Chem. 24, 1 (1837)
- 52.) J.U.Lerch, Justus Liebigs Ann.Chem. 124, 20 (1862)
- 53.) H.Strunz, Mineralogische Tabellen, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig KG, Leipzig (1978)
- 54.) Programm ORTEP, C.K.Johnson, Oak Ridge, Tennessee
- 55.) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Bd. I, 5. Aufl., Springer Verlag, Berlin (1923)
- 56.) A.Weiß, pers. Mitteilung



## Lebenslauf

|                     |                                                                                                                                    |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 15. Juli 1955       | geboren in München als Sohn des Kunst- und Bauschlossers Johann Robl und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Weindler                    |
| Sept. 1961          | Eintritt in die Volksschule an der Stielerstraße in München                                                                        |
| Sept. 1965          | Aufnahme in das mathematisch-naturwissenschaftliche Klenze-Gymnasium in München                                                    |
| Juni 1974           | Abschluß der schulischen Ausbildung mit dem Zeugnis der Reife                                                                      |
| 1. Okt. 1974<br>bis | Dienst als Polizeivollzugsbeamter im Bundesgrenzschutz                                                                             |
| 30. Sept. 1976      |                                                                                                                                    |
| Nov. 1976           | Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität in München                                                         |
| Mai 1979            | Diplomvorprüfung                                                                                                                   |
| November 1980       | Diplomhauptprüfung                                                                                                                 |
| Jan. 1981           | Beginn der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Armin Weiß am Institut für Anorganische Chemie der Universität München |
| Seit 1. Aug. 1981   | Anfertigung der vorliegenden Dissertation und angestellt am Institut für Anorganische Chemie                                       |









